JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, E. FISCHER, C. GRAEBE,
TH. ZINCKE UND R. WILLSTÄTTER

BAND **415.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1918.

Digitized by Google

QD
1
.L7
364279
v.415-416
1918

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 415. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz):

Bistrzycki, A., und Walther Schmutz, Einwirkung von ortho- und peri-Diaminen sowie von Äthylendiamin auf γ-Lactone 1

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig:

Meyer, Richard, und Hermann Lüders, Zur Theorie der Ringschließung 29

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Anschütz, Richard, und Eugen Molineus, Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäure 51

Anschütz, Richard, Über Sulfonylide 64

Mitteillung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

v. Auwers, K., Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung.

Erste Mitteilung: Gesättigte iso- und heterocyclische Verbindungen, ungesättigte isocyclische Körper, ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution des Benzols 98

Digitized by Google

Zweites und Drittes Heft.

Seite

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg:

v. Auwers, K., Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen 169

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Straus, Fritz, und Hugo Blankenhorn, Über die gefärbten Säureadditionsprodukte ungesättigter Ketone. (9. vorläufige Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan) 232

Thiele, Johannes, und Karl Merck, Über Abkömmlinge des Fulvens. 5. Kondensation von Inden mit Ketonen 257

Bernthsen, Walther. 6. Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden 274

Wüest, H.-M., Zur Isomerie der Benzofulvene und Indene 291

Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin:

Grüttner, Gerhard, und Erich Krause, Die Atomrefraktion und Atomdispersion des vierwertigen Bleies, abgeleitet aus den gesättigten Bleitetraalkylen . . . 338

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

415. Band.

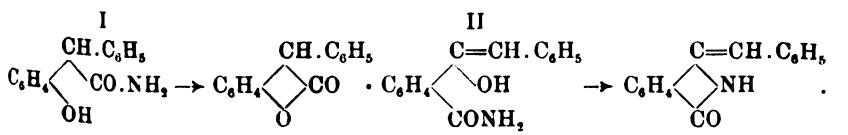
Einwirkung von ortho- und peri-Diaminen sowie von Äthylendiamin auf γ-Lactone;

von *A. Bistrzycki* und *Walther Schmutz*.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz).]

(Eingegangen am 17. Januar 1917.)

Die Einwirkung von Ammoniak[1]) oder Aminen auf Lactone ist seit langem bekannt und recht eingehend untersucht worden.[2]) Sie führt in erster Phase zu Additionsprodukten, die gewöhnlich und wohl mit Recht[3]) als *Oxysäureamide* betrachtet werden. Beim Erhitzen spalten die meisten von ihnen Ammoniak ab, z. B. das 2-Oxydiphenylessigsäureamid (I), während andere, z. B. das Desoxybenzoinsäureamid (in seiner Enolform [II] reagierend), unter Wasseraustritt in Lactame übergehen:



[1]) Neugebauer, diese Annalen **227**, 104 (1885); Fittig und Rasch, ebenda **256**, 150 (1890); Fittig und Dubois, ebenda **256**, 152 (1890).

[2]) Vgl. Hans Meyer, Monatsh. f. Chem. **20**, 717 (1899); oder Hjelt, Über die Lactone (Sammlung Ahrens, Stuttgart, Enke) 1903, S. 46. Kühling und Falk, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1215 (1905).

[3]) Näheres bei Walther Schmutz, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1916, S. 10.

Digitized by Google

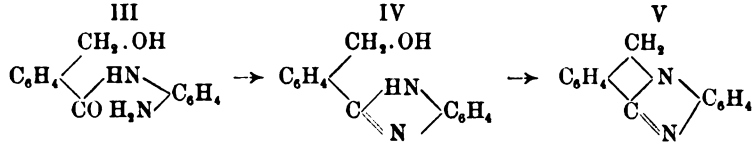
In manchen Fällen bildet sich das Lactam so leicht, daß die Isolierung des entsprechenden Oxysäureamids nicht gelingt.

Diamine sind, soviel uns bekannt, auf ihr Verhalten gegen Lactone bisher nicht geprüft worden. Wir haben uns bezüglich der aromatischen *ortho- und peri- Diamine* sowie des aliphatischen Äthylendiamins dieser Aufgabe unterzogen in der Erwartung, daß dieselben nicht nur zu Additions-, sondern auch zu *Kondensations*produkten führen würden, die einiges Interesse beanspruchen dürften.

Bisher haben wir nur γ-Lactone verwendet und zwar: *Phthalid, Phenolphthalein, Valerolacton* (als Alkoholsäurelactone), *2-Oxyphenyl-, 2-Oxydiphenyl-* und *5-Methyl-2-oxytriphenylessigsäurelacton* (als Phenolsäurelactone). Von Diaminen wurden verwendet: *1,2-Phenylen-, 4-Äthoxy-1,2-phenylen-, 1,2-* und *1,8-Naphthylendiamin* sowie das *Äthylendiamin.*

I. Alkoholsäurelactone und ortho- sowie peri-Diamine.

Die Reaktion zwischen *Phthalid* und *o-Phenylendiamin* verläuft beim Erhitzen der Komponenten nur träge, viel glatter dagegen bei Anwendung von salzsaurem Phenylendiamin. Die Schmelze lieferte bei der Krystallisation aus salzsäurehaltigem Alkohol das *salzsaure Salz* des *Benzylenbenzimidazols* (V), dessen Bildung im Sinne der folgenden Formeln leicht verständlich ist:



Diese Darstellungsweise des Benzylenbenzimidazols erscheint vorteilhafter als die bisherige[1]) aus dem teuren o-Phthalaldehyd und Phenylendiamin. Das Benzylenbenzimidazol ist farblos und kann als Leukoverbindung des gelben Phenylenphthalamidons (VI) von Bistrzycki

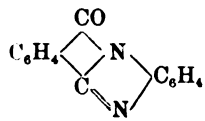
[1]) Thiele und Falk, diese Annalen **347**, 125 (1906).

Digitized by Google

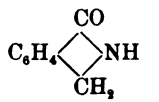
und Heiberg[1]) aufgefaßt werden, das Thiele und Falk[2]) später als Benzoylenbenzimidazol bezeichnet haben.

Die Gelbfärbung der Phthalamidonverbindungen ist übrigens theoretisch recht bemerkenswert, weil sie zeigt, daß durch *Kondensation* farbloser Ringsysteme Färbungen hervorgebracht werden können. Phthalimidin (VII) und Benzimidazol (VIII) sind nämlich farblos, Phenylenphthalamidon ausgesprochen gelb:

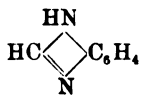
VI



VII

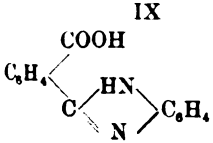


VIII

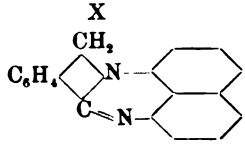


Diese Färbung ist sowohl durch die Carbonylgruppe wie durch den Isoindolring bedingt, da ja das Benzylenbenzimidazol wie auch die dem Phenylenphthalamidon entsprechende Phenylbenzimidazol-2-carbonsäure (IX) farblos sind:

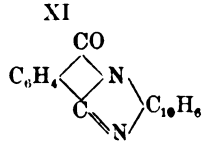
IX



X



XI



In ganz analoger Reaktion wurde aus *Phthalid* und *Perinaphthylendiamin* das *Benzylenperimidin* oder *Phthaloperin* (X) (als salzsaures Salz) erhalten, das Bistrzyki und Vagliasindi[3]) vor kurzem aus Phthalaldehyd und Perinaphthylendiamin dargestellt haben, und dessen Oxoverbindung, das Benzoylenperimidin oder *Phthaloperinon* (XI), von Franz Sachs[4]) und Mylo durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Perinaphthylendiamin gewonnen worden ist.

---

[1]) Vgl. Th. Heiberg, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1903, S. 52.

[2]) a. a. O. S. 115 u. 126.

[3]) Vgl. Vagliasindi, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1913, S. 44.

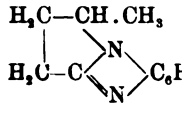
[4]) Diese Annalen **365**, 76 und 117 (1909).

Digitized by Google

Auch *Phenolphthalein* reagiert beim Erhitzen mit *Phenylendiamin* (Base oder salzsaurem Salz) in gleicher Weise. Es bildet sich das farblose *Di-(p-oxyphenyl-)benzylenbenzimidazol* (XII), das sich, in angewärmter, stark verdünnter Kalilauge leicht und, wenn rein, ohne Färbung auflöst.

XII

XIII

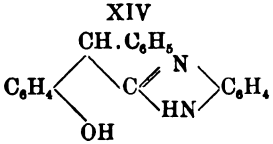


Die Hoffnung, daß das *Valerolacton* mit dem *1,2-Phenylendiamin* besonders leicht in Reaktion treten würde, erfüllte sich nicht. Es wurde zwar das erwartete *1,2-(1'-Methyltrimethylen-)benzimidazol* (XIII) erhalten, jedoch in sehr unbefriedigender Ausbeute als braunes Öl, das nur durch sein krystallisiertes *Pikrat* charakterisiert werden konnte.

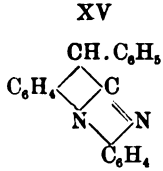
II. Phenolsäurelactone und o- sowie peri-Diamine.

Erhitzt man das *2-Oxydiphenylessigsäurelacton* mit *o-Phenylendiamin*, so erhält man leicht und ganz glatt ein Produkt, das der Formel IV analog gebaut ist, d. h. ein *Benzimidazolderivat* XIV, das unter Austritt von nur *einem* Molekül Wasser aus den Komponenten entstanden ist. Offenbar geht seiner Bildung gleichfalls die Addition des Phenylendiamins voraus,

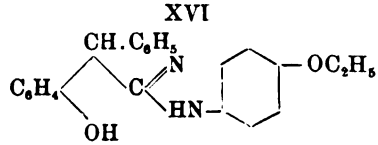
XIV



XV



XVI



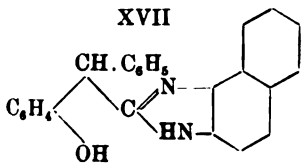
aber es gelang auch hier nicht, das hypothetische Additionsprodukt durch Milderung der Reaktionsbedingungen zu fassen. Ebenso erfolglos blieben leider auch zahlreiche Versuche, eine weitere intramolekulare Wasserabspaltung herbeizuführen und so zu einem der Verbindung V analogen Körper der Formel XV zu gelangen.

Digitized by Google

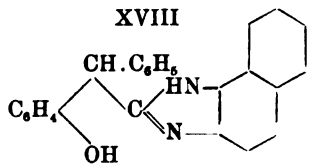
Auch *das 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin* gab mit dem Phenolsäurelacton ein Benzimidazolderivat (XVI), ohne eine weitere Wasserabspaltung zu gestatten. Die angenommene Stellung der Äthoxylgruppe ist nicht bewiesen, sie könnte auch in m-Stellung zur Iminogruppe stehen; doch ist die p-Stellung wahrscheinlicher mit Rücksicht auf die Feststellung von Bamberger und Lorenzen[1]) für das Benzimidazol aus 4-Methyl-1,2-phenylendiamin.

Ganz gleich verlief die Reaktion mit *1,2-* sowie mit *1,8-Naphthylendiamin.* Bezüglich der Konstitution des 1,8-Derivates besteht kein Zweifel (XIX), dagegen ist es unentschieden, ob dem 1,2-Derivat die Formel XVII oder XVIII zukommt:

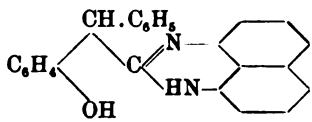
XVII



XVIII



XIX



In allen diesen Fällen bleibt die Reaktion zwischen dem *Phenol*säurelacton und den Diaminen bei der Abspaltung *eines* Moleküls Wasser stehen, während die *Alkohol*säurelactone mit den verwendeten Diaminen stets *zwei* Moleküle Wasser abgespalten hatten.

Das *5-Methyl-2-oxytriphenylessigsäurelacton*[2]) war weder mit der *Phenylendiamin*base noch mit deren salzsaurem Salz in Reaktion zu bringen. Das überraschte nicht, da sich dieses Lacton einer *tertiären* Phenolsäure auch Alkalien gegenüber als viel reaktionsträger erwiesen

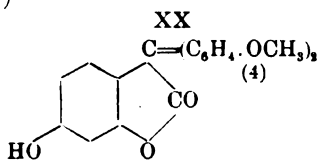
[1]) Diese Annalen 273, 273 (1893).

[2]) Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3071 (1901).

Digitized by Google

hatte als das 2-Oxydiphenylessigsäurelacton. Doch sei bemerkt, daß nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Bistrzycki und Jabłoński das Oxytriphenylessigsäurelacton reaktionsfähiger gemacht werden kann durch Einführung gewisser Substituenten: das 2,4-Dioxy-4',4''-dimethoxytriphenylessigsäurelacton (XX) (aus Anisilsäure und Resorcin) gestattet eine auffallend leichte Aufspaltung seines Lactonringes zum Salz der Dioxysäure schon beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniakwasser.[1])

XX



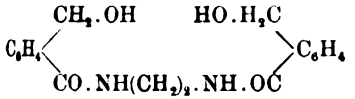
III. Äthylendiamin und Lactone.

Das Äthylendiamin zeigt Lactonen gegenüber ein *wesentlich anderes* Verhalten als die untersuchten aromatischen Diamine. Letztere hatten mit *beiden* Aminogruppen auf *ein* Molekül des Lactons gewirkt, das Äthylendiamin dagegen vereinigte sich entweder mit zwei Molekülen des betreffenden Lactons (Phthalid, 2-Oxyphenylessigsäurelacton) oder reagierte nur mit einer Aminogruppe auf ein Molekül des Lactons, indem die zweite Aminogruppe unverändert blieb (2-Oxydiphenylessigsäurelacton). Bei der Einwirkung auf *Phthalid* gelang es, als erste Stufe der Reaktion ein Additionsprodukt (XXI) zu fassen, wenn das Lacton mit der 50%igen wäßrigen Lösung des Diamins längere Zeit gekocht wurde. Als zweiwertiger Alkohol reagierte diese additionelle Verbindung mit zwei Molekülen Phenylisocyanat

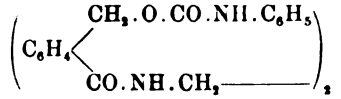
[1]) Einen ähnlichen Einfluß der Substituenten haben wir beim *Phthalophenon* (Diphenylphthalid) beobachten können, das weder mit o-Phenylen- noch mit Äthylendiamin noch mit deren salzsauren Salzen zur Umsetzung zu bringen war, während das Phenolphthalein auf beide leicht reagierte.

Digitized by Google

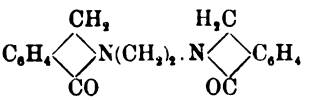
XXI



XXII



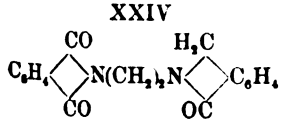
XXIII



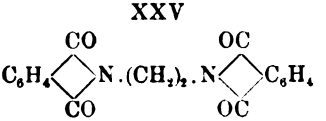
unter Bildung des Diurethans (XXII) und ließ sich mit Chromsäureanhydrid in Eisessig zu der entsprechenden Dicarbonsäure oxydieren, die sich sofort zum *N,N'-Äthylendiphthalimid* (XXV) anhydrisierte. Auch das Additionsprodukt selbst erleidet beim Schmelzen zum Teil eine Wasserabspaltung unter Übergang in das *N,N'-Äthylendiphthalimidin* (XXIII). Fast quantitativ wird letzteres erhalten, wenn man Phthalid mit wasserfreiem Äthylendiamin unter Druck hoch erhitzt. Sehr auffallend ist die große Beständigkeit dieses Dilactams gegen wäßrige oder alkoholische Kalilauge, welche es selbst bei einstündigem Kochen unverändert lassen.

Wir haben das Äthylendiphthalimidin näher untersucht. Es gelingt, dieses Phthalimidinderivat mit Chromsäureanhydrid stufenweise zu oxydieren und so zunächst die Verbindung (XXIV), sodann die der Formel XXV zu gewinnen. Letztere, das *N,N'-Äthylendiphthalimid*, ist bereits von Gabriel[1]) auf anderem Wege dargestellt worden und kann auch nach Anderlini[2]) durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Äthylendiamin gewonnen werden. Beide Verbindungen erlauben durch heiße, verdünnte Kalilauge die Aufspaltung der zwei Carbonyle enthaltenden Ringe zu einer *Mono-* (XXVI), bzw. *Dicarbonsäure* (XXVII):

XXIV



XXV

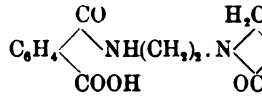


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2225 (1887).

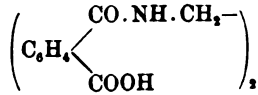
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, Ref., 403 (1894).

Digitized by Google

XXVI



XXVII



die aber bemerkenswerterweise, trotzdem sie Amide sind, durch kochende, alkoholische Kalilauge nicht weiter verändert werden.

Interessant ist das Verhalten des Äthylendiphthalimidins (XXIII) gegen *Brom*, mit dem es, in Eisessiglösung kurze Zeit gekocht, ein gelbbraunes Additionsprodukt bildet, das *drei* Bromatome enthält. Durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt unter Rückbildung des Äthylendiphthalimidins. Die gleiche Verbindung wurde zurückgewonnen beim Kochen des Additionsproduktes in Eisessig (ohne Bromzusatz) sowie durch Liegenlassen an der Luft. Die Bildung dieses Tribromides erinnert an das Verhalten tertiärer Amine gegen Brom, die in Schwefelkohlenstoff glatt zwei Bromatome addieren können.[1]) Möglicherweise stellt dieses „Tribromid" eine Molekularverbindung eines Di- nnd eines Tetrabromides vor. Seine Schwerlöslichkeit und Leichtzersetzbarkeit gestatteten leider eine Molekulargewichtsbestimmung nicht, und Versuche, ein Di- oder Tetrabromid zu isolieren, blieben erfolglos.

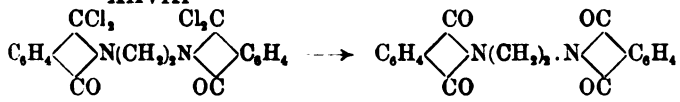
Chlor wirkte auf die Lösung des Äthylendiphthalimidins in Eisessig oder Kohlenstofftetrachlorid weder in der Siedehitze noch in der Kälte ein. Dagegen erfolgt Reaktion, wenn eine heiße Lösung des Diphthalimidins in Eisessig mit einer Lösung der äquimolekularen Menge *Jod* in Äther-Eisessig zusammengegossen wird. Es bildet sich ein *Dijodid*, $C_{18}H_{16}O_2N_2J_2$, und zwar nur ein solches auch dann, wenn ein Überschuß von Jod angewendet wird. Durch Kochen des Äthylendiphthalimidins mit einer Lösung von *Phosphorpentachlorid* in

[1]) Hantzsch und Graf, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2157 (1905). Remsen und Norris, Zentralbl. 1896, I, 744. Norris, Zentralbl. 1898, I, 560.

Digitized by Google

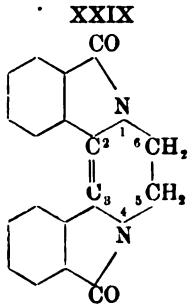
Phosphoroxychlorid und Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser wurde das schon oben erwähnte Äthylendiphthalimid erhalten. Anscheinend sind die beiden cyclischen Methylengruppen des Phthalidiminkörpers dabei zunächst chloriert (XXVIII) und sekundär die Chloratome durch Sauerstoff ersetzt worden:

XXVIII



Wird das Diphthalimidin längere Zeit mit *Schwefel* erhitzt, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Schmelze, die aus viel Alkohol in schwefelfreien, bräunlichorangen Nadeln krystallisiert. Leichter und weniger bräunlich (vielmehr hellorangerot) läßt sich die gleiche Substanz gewinnen durch Erhitzen von Phthalid (2 Mol.), wasserfreiem Äthylendiamin (1 Mol.) und Schwefel (2 At.) im Einschmelzrohr. Der Schwefel wirkt dabei nur dehydrierend [1]) unter Ringschluß, der zum *1,2,4,3-Dibenzoylenpyrazin-1,4,5,6-tetrahydrid* (XXIX) führt,

XXIX



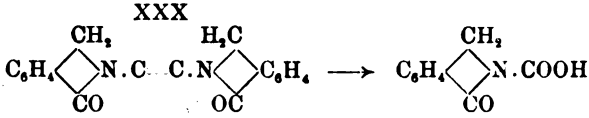
das ein bisher unbekanntes Ringsystem enthält. Die Färbung der Verbindung läßt sich durch die Anhäufung von Ringen mit Doppelbindungen C=C und den beiden CO-Gruppen erklären. Daß die Dehydrierung in der angenommenen Weise stattgefunden hatte, wurde durch die

[1]) Eine ähnliche Einwirkung von Schwefel führt z. B. vom Diphenylmethan zum Tetraphenyläthylen nach Ziegler, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 780 (1888).

Digitized by Google

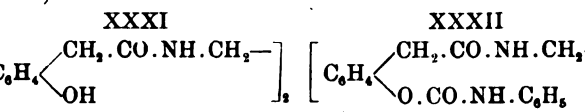
Oxydation des Produktes bewiesen, welche zum Äthylendiphthalimid (XXV) führte. Wäre nämlich unter Dehydrierung der Äthylengruppe eine Verbindung (XXX) entstanden, so hätte diese bei der Oxydation eine Phthalimidincarbonsäure oder weiter Phthalimid ergeben müssen:

XXX



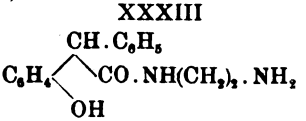
2-Oxyphenylessigsäurelacton und Äthylendiamin reagieren unter so starker Wärmeentwicklung aufeinander, daß das Gemisch ins Sieden gerät, selbst wenn nur die 50prozentige käufliche Äthylendiaminlösung zur Verwendung kommt. Es empfiehlt sich daher, zur Milderung der Reaktion das Gemisch mit Alkohol zu verdünnen und dann zu kochen. Wie beim Phthalid reagieren zwei Moleküle Lacton auf ein Molekül Diamin, wobei ein doppelseitiges Additionsprodukt, das *N,N'-Äthylen-bis-(2-oxyphenylacetamid)* (XXXI), entsteht, das durch sein *Bisphenylurethan* (XXXII) charakterisiert wurde:

XXXI XXXII



Das analog gebaute *2-Oxydiphenylessigsäurelacton* reagierte unter den gleichen Umständen überraschenderweise mit dem Äthylendiamin in nur molekularem Verhältnis, unter Bildung des *N-(2-Oxydiphenylacetyl)-äthylendiamins* (XXXIII):

XXXIII



Das wurde auch nicht anders, als ein Überschuß des Lactons zur Anwendung kam. Die Verbindung enthält also eine freie Aminogruppe (falls diese mit dem Phenolhydroxyl kein Phenolat bildet). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt scheint das Äthylendiamin ab-

Digitized by Google

gespalten zu werden unter Rückbildung des Lactons, analog wie dies ja auch beim Ammoniakadditionsprodukt (I) der Fall ist.[1])

Mit *Phenolphthalein, α- und β-Angelicalacton* reagiert das *Äthylendiamin* leicht; doch konnten bisher keine krystallisierten Produkte erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Phthalid und 1,2-Phenylendiamin: *Benzylenbenzimidazol* (V).

Wird eine innige Mischung von 1,8 g Phenylendiaminchlorhydrat und 1,4 g Phthalid[2]) (1 : 1 Mol.) im Schwefelsäurebad langsam erhitzt, so beginnt bei etwa 180° eine lebhafte Wasserdampf- und Chlorwassserstoffentwicklung. In dem Maße, wie diese nachläßt, wird die Temperatur im Verlaufe von etwa einer Stunde auf 200° gesteigert. Die erkaltete grünblaue Schmelze wurde zerrieben und aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert. Das ausgeschiedene *salzsaure Benzylenbenzimidazol* bildet farblose, mikroskopische, flache Prismen oder lange Nadeln. Ausbeute etwa 80 Proz. der theoretischen. Macht man die siedende alkoholische Lösung dieses Salzes mit Ammoniakwasser vorsichtig alkalisch, so krystallisiert *die Basis* schon in der Hitze aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser erhält man sie in Form feiner, farbloser, mikroskopischer Nädelchen. Schmelzp. 212—213° (nach Thiele und Falk 210°). In fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht oder leicht löslich, außer in Petroläther, Ligroin und Äther, welche sie nur spurenweise aufnehmen.

0,1880 g gaben 0,5615 CO_2 und 0,0840 H_2O.
0,1567 g „ 20 ccm Stickgas bei 19° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$	Gef.
C	81,51	81,46
H	4,89	4,96
N	13,59	13,78

[1]) Cramer, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2814 (1898).

[2]) Dieses ist jetzt sehr leicht darstellbar nach Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1489 (1913).

Digitized by Google

Aus einer alkoholischen Lösung des Benzylenbenzimidazols erhält man auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung das *Pikrat*, das in Alkohol zwar äußerst schwer löslich, aber daraus umkrystallisierbar ist. Feine, gelbe Nadeln, die sich bei 243,5° zersetzen.

0,1795 g gaben 26,8 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{13}O_7N_5$	Gef.
N	16,09	16,38

Versuche, die Reaktion in den den Formeln III und IV entsprechenden Stadien festzuhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Phthalid und 1,8-Naphthylendiamin:
Salzsaures Benzylenperimidin (X).

Darstellung analog der des 1,2-Phenylenderivates. Die braune, nicht ganz feste Masse wurde wiederum in heißem salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Abkühlen das *salzsaure Salz* als braun gefärbtes Pulver ausschied, das auch nach zweimaliger Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel nicht wesentlich heller wurde. Unter dem Mikroskop erweist es sich als aus fast farblosen Täfelchen bestehend.

0,1783 g gaben 0,4835 CO_2 und 0,0745 H_2O.
0,1890 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 19° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2.HCl$	Gef.
C	73,83	73,96
H	4,48	4,64
N	9,58	9,58

Leider gelang es nicht, aus diesem Salze die Basis in reiner Form zu erhalten. Sie schied sich vielmehr, durch Alkalien in Freiheit gesetzt, als braunrotes Pulver aus, das wahrscheinlich wegen kleiner Verunreinigungen nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Die reine, auf anderem Wege dargestellte Basis bildet nach Bistrzycki und Vagliasindi[1]) hellgelbe, mikroskopische, flache Nädelchen vom Schmelzp. 170°.

[1]) Vgl. Vagliasindi, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1913, S. 44.

Digitized by Google

Phenolphthalein und 1,2-Phenylendiamin:
Di-(p-oxyphenyl)-benzylenbenzimidazol (XXII).

Während *Phthalophenon* beim Erhitzen mit Phenylendiamin oder mit dessen salzsaurem Salz oder mit 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin unverändert blieb, reagierte *Phenolphthalein* (6,4 g) mit Phenylendiamin (2,2 g) überraschend leicht. Bei 230° tritt so lebhafte Wasserdampfentwicklung ein, daß das Kölbchen zeitweise aus dem Bade entfernt werden muß. Am Ende der Reaktion erstarrt die ganze Schmelze zu einer scheinbar verkohlten Masse, die sich aber fast völlig in Alkohol löst. Aus der filtrierten, siedend heißen Lösung schieden sich bei Zugabe von kochendem Wasser Nädelchen aus, die aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Sie zersetzen sich bei 354—355°, sind in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich, mäßig in kochendem Nitrobenzol, woraus sie sich, wenn einmal rein, leicht umkrystallisieren lassen. Aus ihrer farblosen Lösung in stark verdünnter, leicht angewärmter Kalilauge wird die Substanz durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt. Frisch gefällt, löst sie sich auch in stark verdünntem Ammoniak, wie auch beim Kochen mit einem großen Überschuß von mäßig verdünnter Sodalösung. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Produkt ohne Färbung auf, beim Anwärmen färbt sich diese Lösung erst bräunlichrosa, dann intensiv rötlichbraun.

0,1712 g gaben 0,5035 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1715 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 17,5° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	79,97	80,21
H	4,67	4,72
N	7,18	7,45

Das *Pikrat* wird erhalten, wenn man eine Aufschlämmung der fein gepulverten Verbindung in Alkohol mit Pikrinsäure versetzt, die sogleich oder beim Anwärmen entstehende Lösung stark einengt und erkalten läßt. Es

Digitized by Google

scheiden sich allmählich derbe Prismen aus, die bei 203—204° unscharf schmelzen.

10,170 mg gaben 1,04 ccm Stickgas bei 21° u. 710 mm Druck.[1])

	Ber. für $C_{32}H_{21}O_9N_5$	Gef.
N	11,32	10,88

Die Acetylierung des vorliegenden Phenolkörpers mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure verlief glatt. Doch wurde das *Diacetylprodukt* nicht in analysenreinem Zustande erhalten, da es schon beim Umkrystallisieren eine teilweise Verseifung erfuhr. Wohl aber gelang es, aus der alkoholischen Lösung des Rohproduktes durch Zusatz von Pikrinsäure ein *Pikrat* auszufällen, das sich aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ. Feine, gelbe Nädelchen vom Zersetzungsp. 285,5—286°.

7,725 mg gaben 0,72 ccm Stickgas bei 22° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{36}H_{25}O_{11}N_5$	Gef.
N	9,96	9,95

Valerolacton und 1,2-Phenylendiamin:
1,2-(1'-Methyltrimethylen)-benzimidazol-Pikrat (XIII)

Wird Valerolacton (1 g) mit o-Phenylendiamin (1,1 g) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so steigt die Temperatur der Mischung nach etwa 3 Stunden auf 270°, ohne daß diese weiter siedet. Beim Erkalten bildet sich eine zähflüssige Masse, die beim Zerreiben mit Wasser allmählich fest wird. In verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniakwasser ausgefällt, bildete das Produkt ein braunes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen

[1]) Diese sowie die folgenden Mikroanalysen wurden nach der Methode von Dubsky [Chem.-Zeitung **40**, 201 (1916)] ausgeführt. Wir sind Herrn Privatdozenten Dr. Dubsky in Zürich, der die Freundlichkeit hatte, persönlich den einen von uns in diese Methode einzuführen, zu großem Dank verpflichtet. Die inzwischen erschienene Broschüre „Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen" von J. V. Dubsky (Leipzig, Veit & Comp., 1917) macht eine persönliche Unterweisung entbehrlich. Unsere bisherigen Erfahrungen mit dieser wirklich einfachen, schönen Methode sind sehr günstig.

Digitized by Google

war. Aus seiner alkoholischen Lösung läßt sich durch Pikrinsäure ein gelber kristallinischer Niederschlag ausfällen. Aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, krystallisiert dieses *Pikrat* in gelben, mikroskopischen Prismen, die unter starker Bräunung bei 222—224° schmelzen. Bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Ausbeute an Pikrat betrug kaum 10 Prozent der theoretischen. Bei Anwendung von salzsaurem Phenylendiamin wird sie noch schlechter.

0,1693 g gaben 0,3150 CO_2 und 0,0655 H_2O.
5,360 mg „ 0,88 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2 . C_6H_3O_7N_3 = C_{17}H_{15}O_7N_5$		Gef.
C	50,84	50,74
H	3,77	4,30
N	17,46	17,61

2-Oxydiphenylessigsäurelacton[1]) *und 1,2-Phenylendiamin: 2-(2'-Oxybenzhydryl-)benzimidazol* (XIV).

Die Vereinigung beider Komponenten erfolgt sehr leicht schon zwischen 120 und 130°, gleichgültig, ob man die Basis oder das salzsaure Salz anwendet. Arbeitet man mit genau äquimolekularen Mengen (z. B. 4,2 g Lacton und 2,2 g Diamin) und läßt die Reaktion langsam vor sich gehen, so erhält man ein reines Produkt in quantitativer Ausbeute, das ohne weiteres bei 246—247° schmilzt, wie das durch Krystallisation gereinigte. In der Siedehitze löst es sich ziemlich schwer in Alkohol, noch schwerer in Benzol oder Toluol, leichter in Eisessig. Aus Alkohol oder Benzol erhält man unter großen Verlusten mikroskopische, farblose Blättchen, die ein Molekül des Lösungsmittels enthalten, das sie bei 100—120° verlieren.

0,1740 g gaben 0,4893 CO_2 und 0,1048 H_2O.
0,1885 g „ 14 ccm Stickgas bei 18° und 704 mm Druck.
0,2765 g verloren bei 120° 0,0385 g.

[1]) Bistrzycki und Flatau, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 989 (1895) und 30, 124 (1897).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{16}ON_2 . C_2H_6O$	Gef.
C	76,27	76,69
H	6,41	6,69
N	8,09	8,06
C_2H_5OH	13,30	13,92

0,1857 g gaben 0,5607 CO_2 und 0,0950 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}ON_2 . C_6H_6$	Gef.
C	82,50	82,35
H	5,68	5,68

0,1762 g (aus Benzol, bei 180° getrocknet) gaben 0,5155 CO_2 und 0,0882 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}ON_2$	Gef.
C	80,00	79,73
H	5,33	5,56

Aus ihrer Lösung in verdünnter, kalter Kalilauge wird die Verbindung durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie farblos aufgelöst. In verdünnter Salzsäure ist sie nur sehr wenig löslich.

Eine Wasserabspaltung zwischen dem Phenolhydroxyl und der Imidogruppe trat selbst dann nicht ein, als die Substanz mit Phosphorpentoxyd oder mit Zinkchlorid zusammen geschmolzen wurde.

Wie andere Benzimidazole[1]) gibt auch das vorliegende ein *Silbersalz*, wenn man es in Alkohol löst, Ammoniakwasser und hierauf Silbernitrat hinzusetzt. Weißer, flokkiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0,2110 g gaben 0,0562 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{15}ON_2Ag$	Gef.
Ag	26,50	26,64

Das *pikrinsaure Salz* des Imidazolderivates wurde in gleicher Weise gewonnen wie das des Di-(p-oxyphenyl-)benzylenbenzimidazols. In Alkohol gleichfalls leichter löslich als die Base. Derbe, gelbe Prismen, die nach vorhergehender Bräunung bei 216° schmelzen.

10,610 mg gaben 1,29 ccm Stickgas bei 22° und 710 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{19}O_8N_5$	Gef.
N	13,23	12,89

[1]) Bamberger und Lorenzen, diese Annalen **273**, 279 (1893).

Digitized by Google

2-Oxydiphenylessigsäurelacton und 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin[1]:
2-(2'-Oxybenzhydryl-)4 (oder 3?)-äthoxybenzimidazol (XVI)

Die Komponenten reagieren beim Verschmelzen glatt miteinander. Die Schmelze wird zunächst mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Wasser ausgewaschen und in heißem 40prozentigem Alkohol gelöst. Bei längerem Stehen krystallisieren (schwierig und nicht immer) farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Prismen, die Krystallwasser enthalten und deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Das Wasser entweicht langsam von 100° an, rasch zwischen 110 und 120°, wobei die Substanz schmilzt. In verdünnter Kalilauge sehr leicht löslich, durch Kohlendioxyd aus dieser Lösung unverändert ausfällbar.

0,1803 g gaben 0,4823 CO_2 und 0,1056 H_2O.
0,5012 g verloren bei 100° 0,0265 g.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_3N_2 . H_2O$	Gef.
C	72,89	72,95
H	6,12	6,50
H_2O	4,97	5,29

2-Oxydiphenylessigsäurelacton und 1,2-Naphthylendiamin:
2-(2'-Oxybenzhydryl-)naphthimidazol (XVII *oder* XVIII).

Die Reaktion tritt in diesem Falle beim Verschmelzen der Komponenten zwischen 120 und 140° ein und zwar quantitativ. Die gepulverte Schmelze krystallisiert aus Alkohol und Wasser in farblosen, mikroskopischen, zu Aggregaten vereinigten Prismen vom Schmelzp. 294—295°. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, nur sehr schwer löslich in verdünnter, warmer Kalilauge. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit bräunlichgrüner Färbung.

0,1737 g gaben 0,5250 CO_2 und 0,0865 H_2O.
0,2015 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 17° und 711 mm Druck.

[1]) Vgl. über dieses Diamin Autenrieth, Chem.-Zeitung 24. 454 (1900); Goessmann, Diss. Freiburg (Schweiz), 1903, S. 23.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{18}ON_2$	Gef.
C	82,25	82,43
H	5,18	5,57
N	8,00	7,92

Es sei bemerkt, daß ältere Präparate tiefer, unscharf und unter Verkohlung schmelzen, jedoch beim Umkrystallisieren wieder den angegebenen Schmelzpunkt zeigen.

2-Oxydiphenylessigsäurelacton und 1,8-Naphthylendiamin:
2-(2'-Oxybenzhydryl-)perimidin (XIX)

Die Kondensation mit dem 1,8-Diamin verläuft schon zwischen 70 und 100°, also leichter als mit den o-Diaminen. Das erinnert daran, daß Franz Sachs[1]) dieses peri-Diamin als ein „Ultra-ortho-Diamin" bezeichnet hat, weil es im gleichen Sinne, wie die ortho-Diamine, jedoch noch energischer reagiert. Wird die Schmelze in kochendem Eisessig gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge siedenden Wassers verdünnt, mit einigen ccm Ammoniakwasser versetzt (jedoch so, daß sie noch stark sauer bleibt) und aufgekocht, so fallen reichlich mikroskopische, farblose Täfelchen aus, die nach mehrmaliger Krystallisation bei 295—297° unter Verkohlung schmelzen. Auch hier wurde, wie bei der vorigen Verbindung, ein Sinken des Schmelzpunkts beim Aufbewahren beobachtet. Sehr schwer löslich in warmer, verdünnter Kalilauge, unlöslich in kochenden, verdünnten Mineralsäuren.

0,1266 g gaben 0,5610 CO_2 und 0,0862 H_2O.
0,1754 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 18° und 707 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{18}ON_2$	Gef.
C	82,25	82,00
H	5,14	5,13
N	8,00	7,91

Äthylendiamin und Phthalid:
N,N'-Äthylen-bis-(2-oxymethylbenzamid) (XXI).

Kocht man 2,8 g Phthalid (2 Mol.), in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 1,2 g 50prozentiger Äthylen-

[1]) Diese Annalen **365**, 78 (1909).

Digitized by Google

diaminlösung (1 Mol.) 3—4 Stunden unter Rückfluß, gießt die noch heiße Lösung in 50 ccm Wasser und läßt einige Stunden stehen, so scheiden sich farblose Nädelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 183,5° schmelzen und, einige Grade höher erhitzt, Wasser abspalten. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, ziemlich schwer in heißem Wasser, läßt sich aber gut daraus umkrystallisieren. In Äther fast unlöslich.

0,1468 g gaben 0,3528 CO_2 und 0,0838 H_2O.
0,1805 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 18° und 708 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4N_2$	Gef.
C	65,82	65,54
H	6,14	6,34
N	8,54	8,74

Das vorliegende *Additions*produkt entsteht auch, wenn nur 1 Mol. Phthalid auf 1 Mol. des Diamins angewendet wird. Durch kochende Salzsäure wird es in die Komponenten gespalten, durch Eisessig nicht. Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt anhydrisiert es sich zu N,N'-Äthylendiphthalimidin.

Als zweiwertiger Alkohol bildet der vorliegende Körper ein *Bisphenylurethan* (XXII), wenn er mit der bimolekularen Menge Phenylisocyanat auf 160° erhitzt wird. Dabei erfolgt plötzliches Aufkochen, worauf die vorher geschmolzene Masse augenblicklich erstarrt. Das Produkt ist sogleich aus dem Schwefelsäurebade zu entfernen, da sonst Zersetzung eintritt. Es krystallisiert aus Benzoesäureäthylester in langen, feinen, farblosen Nadeln, die, schnell erhitzt, sich bei 190° zersetzen. In siedendem Alkohol, Aceton, Toluol nur sehr wenig löslich, ziemlich schwer in Äther. Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge wirkt verseifend.

0,1815 g gaben 0,4512 CO_2 und 0,0892 H_2O.

	Ber. für $C_{32}H_{30}O_6N_4$	Gef.
C	67,81	67,80
H	5,34	5,46

Wird das Additionsprodukt (1,6 g) mit Chromsäureanhydrid (1,4 g) in Eisessig zusammengebracht, so tritt

Digitized by Google

schon bei Zimmertemperatur Oxydation ein, die durch Kochen (10 Min.) beendet wird. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt das *N,N'-Äthylendiphthalimid* vom Schmelzp. 232° aus (siehe unten).

N,N'-Äthylendiphthalimidin (XXIII).

Wird mit einer Ausbeute von 80—90 Prozent der theoretischen erhalten, wenn man 6,7 g Phthalid und 1,5 g Äthylendiamin (2 : 1 Mol.) im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 300° erhitzt. Man löst den erkalteten Rohrinhalt in heißem Eisessig, fügt zur Oxydation kleiner Verunreinigungen, die dem Produkt sonst eine gelbliche Färbung verleihen, einige Zentigramm Chromsäureanhydrid in wäßriger Lösung hinzu, kocht auf und gießt die heiße Lösung in das gleiche Volumen Wasser. Die beim Erkalten ausgeschiedene Masse krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, kurzen Prismen, bisweilen auch in zentimeterlangen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in heißem Wasser, kaum in Äther. Schmelzp. 227,5—229°. Wird von verdünnten Mineralsäuren wie auch von konzentrierter Salzsäure nicht gelöst, wohl aber ohne Färbung von konzentrierter Schwefelsäure. Erleidet bei einstündigem Kochen mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auffallenderweise *keine* Aufspaltung des Lactamringes.

0,1735 g gaben 0,4705 CO_2 und 0,0905 H_2O.
0,1710 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 17° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	73,94	73,96
H	5,52	5,80
N	9,59	9,79

Verwendet man salzsaures Äthylendiamin an Stelle der Base, so tritt keine Kondensation mit Phthalid ein.

Bei vorsichtiger Oxydation läßt sich zunächst der eine Phthalimidinring, sodann auch der andere in den Phthalimidring überführen.

Digitized by Google

N,N'-Äthylenphthalimid-phthalimidin (XXIV)

bildet sich, wenn die Lösungen von einem Molekül Äthylendiphthalimidin und 1,3 Mol. Chromsäureanhydrid in *reinem* Eisessig 10 Minuten lang im kochenden Wasserbade erwärmt werden. Die heiße Lösung wird in Wasser gegossen und die ausfallenden farblosen, zu Aggregaten vereinigten Nädelchen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 190 bis 191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, schwer in Wasser.

0,1663 g gaben 0,4285 CO_2 und 0,0695 H_2O.
0,1735 g „ 0,4480 CO_2 „ 0,0743 H_2O.
0,2103 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 15,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3N_2$	Gef.	
C	70,56	70,27	70,42
H	4,61	4,64	4,76
N	9,15	9,11	—

Gegen kochende 25 prozentige Salzsäure beständig. Löst sich in heißer, mäßig verdünnter Kalilauge zum Kaliumsalz der

N,N'-Äthylenphthalimidin-benzamid-2'-carbonsäure (XXVI).

Die Säure fällt aus der erkalteten alkalischen Lösung, wenn diese mit Salzsäure *schwach* übersättigt wird. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen, die sich bei 172—173° lebhaft zersetzen (anhydrisieren). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, nur sehr schwer in Wasser. Löst sich zunächst in konzentrierter Salzsäure; beim Stehen, rascher beim Kochen dieser Lösung tritt wieder Anhydrisierung ein, und das Imidimidin krystallisiert aus.

14,97 mg gaben 36,48 CO_2 und 7,20 H_2O.
10,26 mg gaben 0,87 ccm Stickgas bei 22° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_4N_2$	Gef.
C	66,64	66,64
H	4,98	5,38
N	8,64	9,00

Das *Silbersalz* bildet, wenn es aus einer mäßig verdünnten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silber-

Digitized by Google

nitratlösung vorsichtig ausgefällt wird, feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

0,1985 g gaben 0,0423 Ag.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4N_2Ag$	Gef.
Ag	25,20	25,11

N,N'-Äthylendiphthalimid (XXV).

Bei weiterer Oxydation des Äthylenphthalimidphthalimidins mit Chromsäureanhydrid in Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie vorher bildet sich das entsprechende *Diphthalimid.* Es krystallisiert aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer, oder aus Alkohol, in dem es noch schwerer löslich ist, in zentimeterlangen Nadeln vom Schmelzp. 232—233°. Fast unlöslich in Wasser. Indifferent gegen verdünnte Mineralsäuren selbst beim Kochen.

Die Verbindung kann weit bequemer erhalten werden, wenn man 3 g Phthalsäureanhydrid (2 Mol.) mit 0,6 g wasserfreiem Äthylendiamin (1 Mol.) im Rohr 2 Stunden auf 250° erhitzt[1]), oder auch schon, wenn man das Anhydrid mit dem Diamin längere Zeit in alkoholischer Lösung kocht.

0,1705 g aus dem Imidimidin gaben 0,4310 CO_2 u. 0,0613 H_2O.
0,1836 g aus Phthalsäureanhydrid gaben 15,2 ccm Stickgas bei 15° und 698 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4N_2$	Gef.
C	67,47	67,34
H	3,79	3,99
N	8,75	8,85

N,N'-Äthylen-bis-(benzamid-2,2'-dicarbonsäure) (XXVII) wird durch Kochen des Diimids mit mäßig verdünnter Kalilauge analog der vorhergehenden Säure erhalten. Die Ausfällung aus der alkalischen Lösung sowie das

[1]) Vgl. Anderlini, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, Ref., 403 (1894). Gabriel, [Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2224 (1887)] fand für diese Verbindung den gleichen Schmelzpunkt wie wir, Anderlini dagegen 243—244°.

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Alkohol muß mit einiger Vorsicht geschehen, da die Säure sich leicht wieder anhydrisiert. Aus dem gleichen Grunde ist auch kein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt zu beobachten. Sie sintert von ungefähr 130° an, wird bei 200° wieder fest und schmilzt schließlich bei 232°, dem Schmelzpunkt des Äthylendiphthalimids.

9,890 mg gaben 22,85 CO_2 und 4,540 H_2O.
11,57 mg „ 25,65 CO_2 „ 4,880 H_2O.
14,445 mg „ 1,085 ccm Stickgas bei 22° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_6N_2$	Gef.	
C	60,65	60,90	60,46
H	4,53	5,13	4,72
N	7,87	8,16	—

Auch diese Amidsäure bleibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert und wird durch konzentrierte Salzsäure wieder anhydrisiert. Gabriel und Weiner[1]) haben die vorliegende Säure, die sie *Äthylendiphthalaminsäure* nennen, auf dem gleichen Wege dargestellt, aber nicht eingehend untersucht.

Das *Silbersalz* ist in Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich aber aus der wäßrig-alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Silbernitratlösung nach einigem Stehen in farblosen, mikroskopischen Nädelchen aus.

0,1300 g gaben 0,0490 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_6N_2Ag_2$	Gef.
Ag	37,86	37,69

N,N'-Äthylendiphthalimidin-tribromid, $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_3$.

Läßt man in eine heiße Lösung von 1 g Äthylendiphthalimidin (1 Mol.) in 10 ccm Eisessig 1,1 g Brom (2 Mol.) eintropfen und kocht die Mischung einige Minuten, so scheiden sich beim Erkalten, oft schon in der Hitze, gelbbraune Nadeln aus, die sich in feuchtem Zustand an der Luft sehr rasch verfärben. Sie wurden deshalb nach dem Erkalten der Lösung schnell abgesaugt, mit ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2670, Anm. 1 (1888).

Digitized by Google

solutem Äther bis zum Verschwinden des Broms gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1837 g gaben 0,2745 CO_2 und 0,0530 H_2O
0,3545 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 18° und 707 mm Druck.
0,2295 g „ 0,3400 CO_2 und 0,0645 H_2O.
0,2015 g „ 0,2115 AgBr.
0,2135 g „ 0,2255 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2$	Gef.	
C	40,61	40,75	40,41
H	2,99	3,20	3,12
N	5,28	5,50	—
Br	44,99	44,67	44,75

Dieses Tribromprodukt zersetzt sich, schnell erhitzt, bei 187°. Kleine Mengen der Substanz lassen sich aus sehr viel Eisessig *unter Zusatz von Brom*, wenn auch nur schwer, umkrystallisieren. Alkohol, Essigester, Benzol lösen sie unter Bromabspaltung. Diese tritt besonders rasch ein, wenn die Lösungsmittel nicht ganz wasserfrei sind. Selbst *kaltes* Wasser bewirkt augenblicklich eine völlige Abspaltung des Broms; die Nadeln quellen auf, werden heller und erweisen sich nach der Krystallisation aus Alkohol als Äthylendiphthalimidin.

Die gleiche Zersetzung bewirkt alkoholische Kalilauge, was in diesem Falle noch durch die Analyse bestätigt wurde. Ebenso wird alles Brom abgespalten, wenn das Produkt mit Eiessig ohne Bromzusatz gekocht wird, oder selbst schon, wenn es längere Zeit an der Luft liegen bleibt.

N,N'-Äthylendiphthalimidin-dijodid, $C_{18}H_{16}O_2N_2J_2$, krystallisiert nach einiger Zeit aus, wenn man heiße, äquimolekulare Lösungen von Diimidin in Eisessig und Jod in Äther-Eisessig zusammengießt. Tiefbraune Prismen, die bei 180—181° zu einer fast undurchsichtigen Flüssigkeit schmelzen und, etwas höher erhitzt, Jod abspalten. Kochen mit Eisessig oder mit Kalilauge bildet das Diimidin zurück.

Digitized by Google

0,2155 g vakuumtrockne Substanz gaben 0,3133 CO_2 und 0,0615 H_2O.

0.1520 g gaben 0,1323 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2J_2$	Gef
C	39,56	39,65
H	2,95	3,17
J	46,49	46,49

Das Studium der Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf das Äthylendiphthalimidin wurde unternommen in der Absicht, auf diesem Wege die Sauerstoffatome durch Chlor zu ersetzen und dieses dann womöglich gegen Wasserstoff auszutauschen.

2 g der Substanz (1 Mol.) wurden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid und 5 g Phosphorpentachlorid (4 Mol.) eine Stunde unter Rückfluß gelinde gekocht. Beim vorsichtigen Aufgießen des erkalteten Reaktionsgemisches auf zerstoßenes Eis, schied sich ein farbloses Krystallpulver aus, das abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Es war chlorfrei und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als *Äthylendiphthalimid* vom Schmelzp. 232°.

0,1915 g gaben 0,4742 CO_2 und 0,0690 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4N_2$	Gef.
C	67,47	67,53
H	3,79	4,03

Äthylendiphthalimidin und Schwefel: 1,2,4,3-Dibenzoylenpyrazin-1,4,5,6-tetrahydrid (XXIX).

Eine innige Mischung von 2 g Äthylendiphthalimidin und 0,5 g gepulvertem Stangenschwefel (1 Mol. : 2 At.) wurde so lange auf 240—250° erhitzt, bis die anfangs reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhörte (etwa 2 Stunden). Die erkaltete braune Schmelze wurde möglichst fein gepulvert und in siedendem abs. Alkohol gelöst, in dem sie allerdings nur sehr schwach löslich ist. Es schieden sich beim Erkalten bräunlichorange Nadeln aus, die nach zweimaliger (sehr verlustreicher) Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel schwefelfrei waren und bei 202—203° schmolzen. Leichter, wenn auch nicht in viel besserer Ausbeute (etwa 40 Proz. der

Digitized by Google

theoretischen) erhält man die gleiche Verbindung, wenn man *Phthalid* (2,7 g), wasserfreies Äthylendiamin (0,6 g) und Schwefel (0,64 g) 3—4 Stunden im Rohr auf 250° erhitzt und das Produkt aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. In letzterem Falle bildet die Substanz ein hellorangerotes Pulver vom angegebenen Schmelzpunkt, während die Einzelkrystalle (Nadeln) unter dem Mikroskop gelb erscheinen. Ziemlich schwer löslich in Chloroform. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt starke grünliche Fluoreszenz. Mit verdünnter Kalilauge oder Salzsäure gekocht, wird die Verbindung nicht aufgenommen. Wird sie bei 120° getrocknet, so geht ihre Farbe in ein tiefes Braunorange über, indem die Krystalle zugleich blauvioletten Glanz annehmen, ohne daß eine Veränderung der Krystallform oder des Schmelzpunktes zu beobachten wäre. Ebensowenig war Verwitterung bemerkbar. Die Ursache dieser Farbenvertiefung bleibt vorläufig unaufgeklärt.

0,1750 g gaben 0,4795 CO_2 und 0.0663 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_2N_2$	Gef.
C	74,97	74,73
H	4,20	4,21

Zur Sicherung der angenommenen Konstitution des vorliegenden Körpers wurde 1 g mit 0,9 g Chromsäureanhydrid in Eisessig versetzt. Die Oxydation war bei Wasserbadtemperatur in 10 Min. vollendet und führte zu dem oben beschriebenen, bei 232—233° schmelzenden, farblosen *Äthylendiphthalimid.*

Die Einwirkung von *Äthylendiamin* auf *Phenolsäurelactone* haben wir bisher weniger eingehend untersuchen können.

N,N'-Äthylen-bis-[*2-oxyphenylacetamid*] (XXXII).

Übergießt man *2-Oxyphenylessigsäurelacton*[1]) mit wasserfreiem oder 50prozentigem Äthylendiamin, so geht das

[1]) Dargestellt nach Czaplicki, v. Kostanecki und Lampe, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 829 (1909).

Digitized by Google

Lacton unter starker Erwärmung in Lösung. Milder verläuft die Reaktion, wenn 2,7 g Lacton mit 1,2 g Diaminlösung (2 : 1 Mol.) in alkoholischer Lösung 3 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt werden. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so scheiden sich Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln darstellen. Sie schmelzen bei 208° nach kurz vorhergehendem Erweichen, sind leicht löslich in verdünnten, kalten Ätzalkalien, jedoch nicht in Säuren. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Verbindung verseift.

0,1838 g gaben 0,4435 CO_2 und 0,1066 H_2O.
8,760 mg „ 0,71 ccm Stickgas bei 21° und 710 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4N_2$	Gef.
C	65,82	65,81
H	6,14	6,44
N	8,54	8,62

Ihr *Bisphenylurethan* (XXXIII) wurde ganz analog dem vorigen (XXII) dargestellt. Es krystallisiert aus Benzoesäureäthylester in feinen Nadeln vom Schmelzp. 225°, die in den üblichen Lösungsmitteln außer dem genannten nur äußerst schwer löslich sind. Bei längerem Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Verbindung zersetzt.

0,1815 g gaben 0,4512 CO_2 und 0,0892 H_2O.

	Ber. für $C_{32}H_{30}O_6N_4$	Gef.
C	67,81	67,80
H	5,34	5,46

N-(2-*Oxydiphenylacetyl*-)*äthylendiamin* (XXXIV).

Auch das 2-*Oxydiphenylessigsäurelacton* reagiert mit der 50 prozentigen wäßrigen Äthylendiaminlösung so heftig, daß es sich empfiehlt, zur präparativen Darstellung Alkohol hinzuzusetzen. Sie erfolgte durch 2stündiges Kochen von 2,1 g Lacton mit 1,2 g Diamin von 50 Proz. (1 : 1 Mol.) und 20 ccm Alkohol. Beim Eingießen der Mischung in Wasser schieden sich Nadeln aus, die nach einigem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden: Farblose, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich bei

Digitized by Google

197° zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Verdünnte Ätzalkalien oder Säuren, selbst verdünnte Essigsäure, lösen die Verbindung leicht. Aus ihrer alkalischen Lösung wird sie durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt, durch Säuren schon bei längerem Stehen in der Kälte unter Rückbildung des Lactons zersetzt.

0,1805 g gaben 0,4710 CO_2 und 0,1132 H_2O.
0,1808 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 18° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	71,07	71,17
H	6,72	6,97
N	10,37	10,37

Eine Wasserabspaltung zwischen dem Lacton und dem Diamin zu erreichen, gelang selbst dann nicht, als beide im Rohr auf 200° erhitzt wurden. Aus der alkoholischen Lösung des Rohrinhaltes wurde bei Zusatz von Pikrinsäure *Äthylendiamindipikrat* erhalten vom Schmelzp. 234° (nach Gabriel und Weiner[1]) 233—235°). Allem Anscheine nach war also auch unter diesen Bedingungen aus dem Lacton und dem Diamin nur das *Additions*produkt gebildet worden, das dann durch die Pikrinsäure gespalten wurde. Versuche, ein Additionsprodukt von 2 Mol. des Lactons an 1 Mol. des Diamins zu gewinnen, führten nicht zum Ziele.

5-Methyl-2-oxytriphenylessigsäurelacton[2]) *und Äthylendiamin* reagierten überhaupt nicht miteinander.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2670, Fußnote (1888).

[2]) Bistrzycki und L. Nowakowski, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3071 (1901).

Digitized by Google

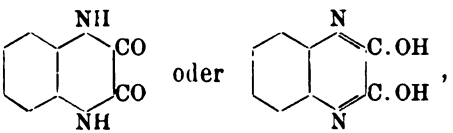
Zur Theorie der Ringschließung;

von *Richard Meyer* und *Hermann Lüders*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 9. Mai 1917.)

Vor längerer Zeit wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Oxalester auf aromatische Amine angestellt, welche zu dem Ergebnisse führten, daß o-Diamine unter Bildung eines 6-Ringes *Chinoxaline* liefern:



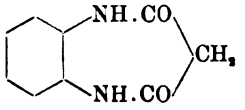
während aus m- und p-Diaminen unter denselben Umständen die *Ester substituierter Oxaminsäuren* erhalten werden[1]):

$$C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.COOC_2H_5\\NH.CO.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

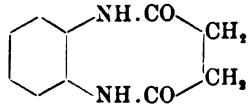
Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für eine größere Untersuchung, bei welcher uns der Wunsch leitete, zu erfahren, ob m- und p-Diamine zur Bildung von Ringamiden überhaupt nicht fähig sind, und ob sich aus o-Diaminen nicht auch Verbindungen mit mehr als 6 Ringgliedern herstellen lassen.[2]) Die erste Frage erhielt eine verneinende Antwort: es erfolgte wohl Kondensation, aber die Kondensationsprodukte waren nicht von ringförmiger Konstitution. o-Diamine dagegen gaben mit *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *i-Bernsteinsäure*, *Adipinsäure*, *Sebacinsäure*, *Phthalsäure* Verbindungen, welche wir als Ringamide auffaßten, z. B.:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2640 (1896); **30**, 768, 770, 775 (1897).
[2]) Diese Annalen **327**, 1 (1903); **347**, 17 (1906).

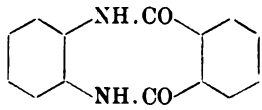
Digitized by Google



o-Phenylenmalonamid
7-Ring



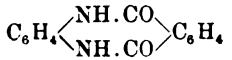
o-Phenylensuccinamid
8-Ring



o-Phenylenphthalamid
8-Ring.

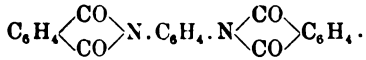
Die Kondensationsprodukte von o-Phenylendiamin mit Bernsteinsäure und Phthalsäure bzw. deren Anhydriden hatte vor uns schon F. Anderlini[1]) dargestellt. Wir fanden aber, daß die von ihm beschriebenen Körper nicht die einzigen Produkte der Umsetzung sind. Mit Phthalsäure erhielten wir zwei Verbindungen, die wir formulierten:

I



o-Phenylenphthalamid

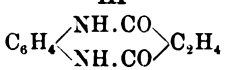
II



o-Phenylendiphthalimid

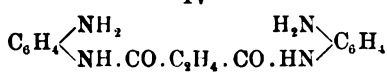
Die Einwirkung von Bernsteinsäure auf o-Phenylendiamin ergab uns 3 Produkte, denen wir die Formeln III, IV und V zuschrieben:

III



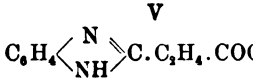
o-Phenylensuccinamid

IV



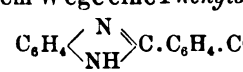
Di-o-aminophenylsuccinamid

V



Benzimidazolpropionsäure.

Inzwischen war im Straßburger Universitätslaboratorium auf anderem Wege eine *Phenylbenzimidazolcarbonsäure*



[1]) Atti d. R. Accad. d. Linc. Rend. **1893**, I, 425; Ber. d. d. chem. Ges. **26**, Ref. 600 (1893).

Digitized by Google

erhalten worden, welche sich mit dem Anderlinischen o-Phenylenphthalamid identisch erwies.[1]) Beide liefern mit Alkohol und Schwefelsäure denselben Monoäthylester, wodurch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe erwiesen und die Ringamidformel beseitigt wurde.

Diese Tatsachen erweckten Zweifel an der Richtigkeit unserer Beobachtungen über die Produkte aus o-Phenylendiamin und Bernsteinsäure. Die Formeln III und V entsprechen derselben empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2N_2$; die Eigenschaften der beiden Präparate waren zwar äußerlich ziemlich verschieden: wir erhielten III, übereinstimmend mit Anderlini, in perlmutterglänzenden Schuppen, V dagegen in langen, glatten Nadeln. Aber die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich, und die von uns ermittelten Schmelzpunkte unterschieden sich nur um 10°: III schmolz bei 236°, V bei 226°.

Es schien uns deshalb notwendig, unsere früheren Beobachtungen einer Nachprüfung zu unterwerfen. Die Kondensationen waren damals nach zwei Methoden ausgeführt worden: 1. Zusammenschmelzen des Diamins mit freier Bernsteinsäure; 2. Kondensation des Diamins mit Bernsteinsäureanhydrid in absolut alkoholischer Lösung. Die erste Methode lieferte als Hauptprodukt den Körper V, daneben kleine Mengen von IV und anscheinend von III; das zweite Verfahren ergab nur den Anderlinischen Körper, dem wir in Übereinstimmung mit dem Entdecker die Formel III zuschrieben.

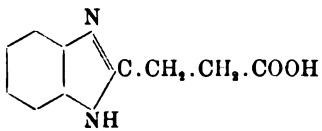
Wir haben jetzt die Versuche genau in der früher beschriebenen Weise wiederholt und erhielten in der Tat wieder die beiden anscheinend verschiedenen Produkte. Als aber beide wiederholt aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert wurden, verschwanden die Unterschiede immer mehr, und wir überzeugten uns schließlich, daß die Verschiedenheit nicht besteht: die beiden Produkte sind identisch. Beide bildeten schließlich lange, glänzende Nadeln von dem konstanten Schmelzp. 236°.

[1]) J. Thiele und K. G. Falk, diese Annalen **347**, 112 (1906).

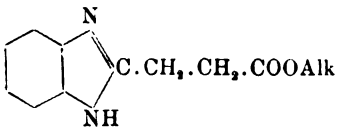
Digitized by Google

Es fragte sich nun, welche der beiden Formeln III und V ihnen zukommt. Beide Präparate lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkali, ja sogar in Sodalösung. Besonders der letztere Umstand schien mehr für die Formel V zu sprechen. Wenn sie richtig war, so mußten sich Ester darstellen lassen. Dies ist nun auch der Fall, und zwar sowohl unter Anwendung von Schwefelsäure als von Salzsäure nach Emil Fischer. Selbstverständlich waren die aus beiden Präparaten erhaltenen Ester identisch. — Ferner wurde das Amid sowie einige Salze dargestellt und analysiert. Auffallenderweise konnte mit Silber nur ein saures Salz erhalten werden. — Auch in sofern zeigte der Körper ein entsprechendes Verhalten wie es Thiele und Falk an ihrer *Phenylbenzimidazolcarbonsäure* beobachteten,[1]) als er durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in *Propionylenbenzimidazol* übergeht.

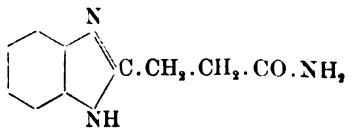
Damit war die Formel V und der Charakter des Kondensationsproduktes als *Benzimidazolpropionsäure* erwiesen. Diese enthält nicht den früher angenommenen 8-Ring, sondern einen 5-Ring:



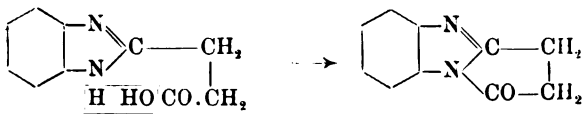
Benzimidazolpropionsäure



Ester



Amid



Propionylenbenzimidazol.

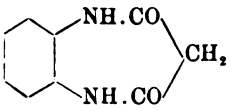
Nachdem sich so die Annahme 8-gliedriger Ringe in den Kondensationsprodukten von o-Phenylendiamin

[1]) a. a. O. S. 129.

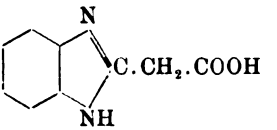
Digitized by Google

mit Phthalsäure und Bernsteinsäure als irrig erwiesen hatte, fragte es sich, wie es in dieser Hinsicht mit den Verbindungen aus anderen zweibasischen Säuren stehen mag. Aus o-Phenylendiamin und Malonsäure hatten wir seinerzeit einen Körper erhalten, dem wir die Formel I erteilten:

I



II

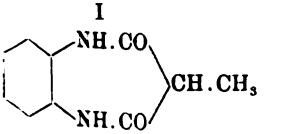


Daneben mußte jetzt die Formel II in Betracht gezogen werden.

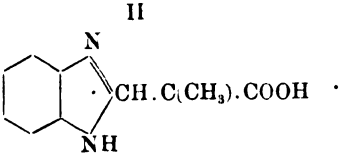
Nach I war die Verbindung als *o-Phenylenmalonamid* zu bezeichnen, wie wir es auch früher getan hatten. Diese Auffassung führt zur Annahme eines 7-Ringes, welche aber nach den mit der Bernsteinsäure und Phthalsäure gemachten Erfahrungen wenig Wahrscheinlichkeit hatte. Die Frage ist auch bereits im Straßburger Laboratorium untersucht worden[1]), wodurch in ziemlich unerwarteter Weise die von uns angenommene Formel I bestätigt wurde. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, wie sie die Formel II aufweist, konnte nicht nachgewiesen werden. Auch ist der Körper leicht in seine Komponenten spaltbar, was von einem Imidazol nicht zu erwarten wäre.

Hiernach war es wünschenswert, auch das von uns früher dargestellte Produkt aus o-Phenylendiamin und i-Bernsteinsäure von neuem zu untersuchen. Wir hatten es als *o-Phenylen-i-succinamid I* aufgefaßt, es konnte aber auch eine Imidazolcarbonsäure II sein:

I



II



Der Körper wurde wie früher durch Erhitzen von

[1]) A. H. Cox, Diss. Straßburg 1908.

Digitized by Google

o-Phenylendiamin mit i-Bernsteinsäureester dargestellt. Er zeigte die damals angegebenen Eigenschaften. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht ermitteln, auch nicht durch Erhitzen auf Woodschem Metall. In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ist er kaum löslich, ebensowenig in Soda- und Ammoniaklösung; dagegen löst er sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, konz. Salzsäure löst ihn unter Spaltung und Bildung von o-Phenylendiamin. Aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren. — Der Versuch der Veresterung durch Alkohol und Salzsäure nach Emil Fischer führte zur Abspaltung von o-Phenylendiamin.

Dieses Verhalten bestätigt die von uns angenommene Konstitution als *o-Phenylen-i-succinamid*, der Körper ist das wahre Homologe des o-Phenylenmalonamids und enthält wie dieses einen wenig beständigen 7-Ring. — Seine Eigenschaften deuten aber auf Polymerie. Leider ließ sich wegen der zu geringen Löslichkeit, auch in Eisessig, das Molekulargewicht nicht bestimmen.

Wir haben dann noch einige Versuche gemacht, welche die Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffatoms im i-Bernsteinsäureester betreffen.

Durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhielten wir das *benzoyl-i-bernsteinsaure Äthyl*

$$C_6H_5.CO.C(CH_3)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

eine krystallinische, bei 36—38° schmelzende Verbindung. Bei dem Versuche, den Ester zu verseifen, zerfiel er in Benzoesäure und i-Bernsteinsäure. Auch der Versuch, mittels Phenylhydrazin ein Hydrazon darzustellen, führte zur Spaltung, unter Bildung von *Benzoylphenylhydrazin* $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$.

In entsprechender Weise wurde mit Zimtsäurechlorid das *cinnamoyl-i-bernsteinsaure Äthyl*,

$$C_6H_5.CH{:}CH.CO.C(CH_3)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

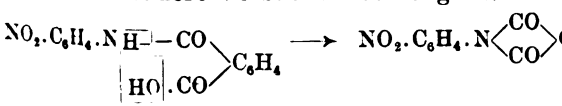
Digitized by Google

erhalten. Es ist eine zähe, hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche dieselben Spaltungen erleidet wie die Benzoylverbindung.

Mit Succinyl- und Phthalylchlorid konnten keine Kondensationsprodukte erhalten werden. Ebenso verliefen Versuche der Umsetzung von i-Bernsteinsäureester mit Formaldehyd und Benzaldehyd negativ; desgleichen wurde aus Benzaldehyd und freier i-Bernsteinsäure kein Kondensationsprodukt erhalten.

Endlich ist noch über einige Versuche zu berichten, die wir mit den früher von uns dargestellten *Nitroanilsäuren*[1]) gemacht haben. Die Anregung dazu gab uns eine Zuschrift der Beilstein-Redaktion vom Oktober 1916, welche uns auf einen Widerspruch in der Literatur aufmerksam machte. Wir hatten den Schmelzpunkt der *m-Nitrophthalanilsäure* zu 240° angegeben, während er nach einer späteren Angabe von J. B. Tingle und H. F. Rolker bei 202° liegen sollte.[2]) Die Nachprüfung ergab, daß beides richtig ist. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Säure bei 202° unter lebhaftem Aufschäumen, sie wird dann aber wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 240°. Erhitzt man aber langsam, so wird der erste Schmelzpunkt gar nicht beobachtet und die Verflüssigung erfolgt glatt bei 240°. Dasselbe Verhalten hatten wir bei der *p-Nitrophthalanilsäure* beobachtet und auch in unserer Abhandlung angegeben. Offenbar war uns die sehr charakteristische Erscheinung auch bei der m-Säure nicht entgangen, und es war nur vergessen worden, sie anzuführen.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Abspaltung von Wasser unter Bildung der *Nitrophthalanile*, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten:



[1]) Diese Annalen **327**, 53 (1903).

[2]) Amer. chem. Journ. **30**, 1889 (1908).

Digitized by Google

Bei langsamem Erhitzen erfolgt die Wasserabspaltung in der Capillare schon bevor die Säure geschmolzen ist, und man beobachtet dann gleich den Schmelzpunkt des Nitroanils.

Bei der *o-Nitrophthalanilsäure* haben wir diesen doppelten Schmelzpunkt nicht beobachtet: Die intensiv gelb gefärbte Säure schmilzt bei 146—148° glatt zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, ohne Aufschäumen und ohne bei weiterem Erhitzen wieder fest zu werden. Dennoch spaltet auch sie in der Wärme Wasser ab, unter Bildung des farblosen, bei 200° schmelzenden *o-Nitrophthalanils*. Aber dieser Übergang erfolgt erst bei 190—200°, also ganz nahe dem Schmelzpunkte des Nitranils; auch geht die Spaltung langsamer vor sich, als bei den beiden Isomeren, so daß sie bei der Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare unvollständig bleibt. Erhitzt man nach dem Erkalten die Capillare mit der immer noch gelben Masse von neuem, so beginnt das Schmelzen wieder ungefähr bei 150°, und gegen 200° beobachtet man abermals das Entweichen von Wasserdampf.

Auch die *m-Nitrosuccinanilsäure* geht beim Erhitzen in das Anil über. Auffallenderweise liegen die Schmelzpunkte beider Körper sehr nahe, und zwar ist der des Anils etwas tiefer: die Säure schmilzt bei 180°, das Anil bei 174°. Auch die Schmelzpunkte der p-Verbindungen weichen nur wenig voneinander ab, während bei den o-Körpern der Unterschied größer ist. Die Phthalanile schmelzen dagegen durchweg beträchtlich höher als die Säuren:

Phthalanilsäure	Phthalanil
158°	203°
o-Nitrophthalanilsääre	o-Nitrophthalanil
146—148°	200—201°
m-Nitrophthalanilsäure	m-Nitrophthalanil
200—202°	240—242°
p-Nitrophthalanilsäure	p-Nitrophthalanil
190—192°	260—261°

Digitized by Google

o-Nitrosuccinanilsäure 132°	o-Nitrosuccinanil 156°
m-Nitrosuccinanilsäure 180°	m-Nitrosuccinanil 174°
p-Nitrosuccinanilsäure 202°	p-Nitrosuccinanil 210°

Experimentelles.[1])

Benzimidazolpropionsäure.

Das erforderliche o-Phenylendiamin wurde anfangs nach L. Pumpelly[2]) durch Reduktion von o-Nitranilin mittelst Zinkstaub in wäßriger Lösung, bei Gegenwart von etwas Chlormagnesium, dargestellt. Vorteilhafter erwies sich aber die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung nach O. Hinsberg und F. König.[3]) Die Base wurde durch Destillation im Wasserstoffstrome rein erhalten.

Die Kondensationen wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, nur konnte in diesem Falle statt des Chlorhydrates direkt die freie Base verwendet werden. Wie erwähnt zeigten die Hauptprodukte der Umsetzung mit freier Bernsteinsäure und mit Bernsteinsäureanhydrid nach genügend häufigem Umkrystallisieren in Krystallhabitus, Löslichkeit, Schmelzpunkt und chemischem Verhalten keine Unterschiede. Aus kochendem Wasser schießen sie bei großer Verdünnung in langen glatten Nadeln an; aus konzentrierten Lösungen dagegen in sechsseitigen Blättchen. Beide Präparate schmolzen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 235—236° unter momentanem Aufschäumen (Wasserabspaltung). Eine aus beiden Präparaten gemischte Probe schmolz unter der selben Erscheinung bei 235°.

[1]) Lüders, Diss. Braunschweig 1916.

[2]) Diss. Straßburg 1907, S. 18. Das Verfahren wurde ohne Zusatz von Chlormagnesium schon von E. Bamberger angewandt, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 250 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2947 (1895).

Digitized by Google

Produkt aus freier Bernsteinsäure.

0,1884 g gaben 0,4385 CO_2 und 0,0951 H_2O.
0,2041 g „ 0,4719 CO_2 „ 0,1008 H_2O.
0,1643 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_2$	Gef.	
C	63,1	63,5	63,1
H	5,3	5,6	5,5
N	14,7	14,7	—

Produkt aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,1785 g gaben 0,4142 CO_2 und 0,0875 H_2O.
0,1303 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_2$	Gef.
C	63,1	63,3
H	5,3	5,5
N	14,7	14,7

Veresterung beider Produkte.

a) *Mittels Schwefelsäure.* 1 g Imidazolcarbonsäure wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, dem 1,5 g konz. Schwefelsäure zugesetzt war, 8 Stunden gekocht und in überschüssige Sodalösung gegossen. Nach einigem Stehen schied sich der Ester in Nadeln ab. Er wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und der Rückstand in kochendem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol gelöst. Der Ester, $C_6H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>\!C.C_2H_4.COOC_2H_5$, schmilzt dabei zu feinen Öltröpfchen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Nadeln aus. Schmelzp. 135—136°. Der Körper ist in kaltem Wasser und in Sodalösung nicht merklich löslich; ziemlich leicht dagegen in Alkohol und Äther.

b) *Mittels Salzsäure, nach* E. Fischer. In 20 g Alkohol, der 3—5 Proz. Salzsäure aufgenommen hatte, wurde 1 g Imidazolcarbonsäure gelöst und 4 Stunden gekocht; darauf der Ester mit Soda ausgefällt, mit Äther aufgenommen und aus heißem Wasser umkrystallisiert, wie unter a). Das Produkt war mit dem nach a) erhaltenen identisch. Schmelzp. 135—136°.

Digitized by Google

Äthylester des Produktes aus freier Bernsteinsäure.

0,1616 g gaben 0,3919 CO_2 und 0,0948 H_2O.
0,1604 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

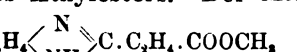
	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_2.C_2H_5$	Gef.
C	66,1	66,1
H	6,4	6,5
N	12,8	13,0

Äthylester des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,1417 g gaben 0,3459 CO_2 und 0,0841 H_2O.
0,1382 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 21,5° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_2.C_2H_5$	Gef.
C	66,1	66,6
H	6,4	6,6
N	12,8	12,6

Die Veresterung mit Methylalkohol und die Reindarstellung des Esters geschah in derselben Weise wie die Darstellung des Äthylesters. Der *Methylester*



krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in quadratischen Blättchen. Schmelzp. 144—145°.

Methylester des Produktes aus freier Bernsteinsäure.

0,1577 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 20° und 759,5 mm Druck

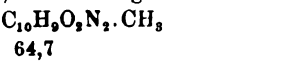
	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_2.CH_3$	Gef.
N	13,7	13,9

Methylester des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,2046 g gaben 0,4868 CO_2 und 0,1100 H_2O.
0,1575 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_2.CH_3$	Gef.
C	64,7	64,9
H	5,9	6,0
N	13,7	13,9

Benzimidazolpropionamid,



Ein Teil des Methylesters wurde mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak längere Zeit auf der Maschine ge-

Digitized by Google

schüttelt. Zuerst entstand eine klare Lösung, aus der sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag abschied. Er wurde aus verdünntem Alkohol in kleinen, prismatischen Nadeln erhalten. Schmelzp. 254° unter Zersetzung.

0,1060 g Amid des Produktes aus freier Bernsteinsäure gaben 20,8 ccm Stickgas bei 19° und 745,5 mm Druck.

0,2019 g Amid des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid gaben 40,0 ccm Stickgas bei 19,5° und 738,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9ON_2.NH_2$	Gef.	
N	22,2	22,2	22,2

Benzimidazolpropionsaures Silber, $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$.

1 g Benzimidazolpropionsäure wurde in verdünntem wäßrigem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und dann mit 50 ccm einer $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung gefällt. Das Salz wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es in kleinen Prismen anschoß. Es erwies sich als recht lichtbeständig.

Silbersalz des Produktes aus freier Bernsteinsäure.

0,1531 g gaben 0,2771 CO_2 und 0,0563 H_2O.

0,1572 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 21° und 756,5 mm Druck.

0,2692 g „ 0,0598 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$	Gef.
C	49,3	49,4
H	3,9	4,1
N	11,5	11,4
Ag	22,2	22,2

Silbersalz des Produktes aus Bernsteinsäureanhydrid.

0,1581 g gaben 0,2844 CO_2 und 0,0548 H_2O.

0,1553 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 25° und 752,5 mm Druck.

0,2741 g „ 0,0612 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$	Gef.
C	49,3	49,1
H	3,9	3,9
N	11,5	11,7
Ag	22,2	22,3

Da durch Fällung mit Silbernitrat ein saures Salz entstanden war, so versuchten wir die Darstellung des

Digitized by Google

neutralen Salzes durch Kochen der wäßrigen Lösung aus gleichen Teilen der beiden Kondensationsprodukte mit Silbercarbonat. Wir erhielten aber wieder dasselbe saure Salz.

0,1628 g gaben 0,0364 Ag.
0,2204 g „ 0,0491 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_4N_4Ag$	Gef.	
Ag	22,2	22,3	22,3

Benzimidazolpropionsaures Kupfer, $(C_{10}H_9O_2N_2)_2Cu$.

1 g Substanz, bestehend aus gleichen Teilen der beiden Kondensationsprodukte wurde mit 2 g basischem Kupfercarbonat in Wasser geschlämmt, darauf 1 Stunde gekocht und heiß filtriert. Das klare Filtrat wurde eingedampft bis sich blaue, tafelförmige Krystalle neben unveränderter Säure abschieden. Beide konnten durch wiederholtes Schlämmen mit Wasser getrennt werden.

0,2290 g (im Vakuumexsiccator getrocknet) gaben 0,0416 CuO.

	Ber. für $(C_{10}H_9O_2N_2)Cu$	Gef.
Cu	14,4	14,6

In entsprechender Weise wurde ein Bleisalz dargestellt, welches in farblosen Nädelchen anschoß, aber bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen lieferte.

Chloroplatinat der Benzimidazolpropionsäure,
$(C_{10}H_{10}O_2N_2)_2.H_2PtCl_6$.

Ein Gemisch gleicher Teile der beiden Kodensationsprodukte wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und Platinchlorid dazugegeben. Nach kurzer Zeit entstand ein gelber krystallinischer Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde.

0,2363 g (getrocknet wie das Cu-Salz) gaben 0,0582 Pt.

	Ber. für $(C_{10}H_{11}O_2N_2)_2PtCl_6$	Gef.
Pt	24,7	24,6

Chloroplatinat des Methylesters,
$(C_{10}H_9O_2N_2.CH_3)_2.H_2PtCl_6$.

Ein Gemisch aus gleichen Teilen Methylester der Kondensationsprodukte wurde in salzsaurer Lösung mit

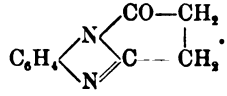
Digitized by Google

Platinchlorid gefällt und der krystallinische Niederschlag aus heißem Wasser in kleinen Prismen erhalten.

0,1379 g gaben 0,0329 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_2N_2.CH_3)_2PtCl_6$	Gef.
Pt 23,86	23,85

Propionylenbenzimidazol.



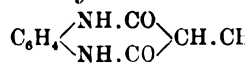
Gleiche Teile der beiden Kondensationsprodukte wurden in einem weiten Reagenzglas im Ölbad auf 230 bis 240° erhitzt. Es sublimierten lange, seidenglänzende Nadeln, während der Rückstand eine dunkle, verkohlte Masse darstellte. Das Sublimat krystallisierte aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Der Körper ist löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Er löst sich auch in Säuren und wird daraus durch Sodalösung wieder gefällt. Schmelzp. 171°.

0,1770 g gaben 0,4514 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,1193 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 19° und 750,5 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_8ON_2$	Gef.
C 69,8	69,55
H 4,6	4,5
N 16,3	16,4

Ein Teil des Propionylenbenzimidazols wurde längere Zeit mit Sodalösung erhitzt. Aus der neutralisierten und eingeengten Lösung schieden sich nadelförmige Krystalle ab, welche durch den Schmelzp. 236° als *Benzimidazol-propionsäure* erkannt wurden.

o-Phenylen-i-succinamid,



Die Darstellung geschah nach R. Meyer und P. Jaeger[1]) durch Erhitzen von 5 g o-Phenylendiamin mit 25 g i-Bernsteinsäureester. Die Ausbeute war sehr

[1]) Diese Annalen **347**, 34 (1906).

Digitized by Google

gering: 0,5 g Amid. Ein Schmelzpunkt konnte im Schwefelsäurebade und auf Woodschem Metall nicht ermittelt werden. Bei 300° sublimierte ein Teil des Körpers, der Rest verkohlte bei 350°.

Wie schon früher angegeben, ist das o-Phenylen-i-succinamid in verdünnter Natronlauge löslich und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Dagegen ist es in heißer Sodalösung und in wäßrigem Ammoniak unlöslich.

Konzentrierte Salzsäure spaltet das Amid unter Rückbildung von o-Phenylendiamin: die eingeengte Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid Fällung von *Diaminophenazin* in den bekannten roten Nadeln.

Ein *Versuch der Veresterung* wurde in folgender Weise ausgeführt. 1 g Substanz aufgeschlämmt in 50 ccm Äthylalkohol, welcher 3—5 Proz. Salzsäure enthielt. Nach 2stündigem Kochen war das Amid gelöst, unter dunkelbrauner Färbung der Flüssigkeit. Nach nochmals 5stündigem Sieden schieden sich aus der erkalteten Lösung Krystalle ab, welche durch die Eisenchloridreaktion als salzsaures o-Phenylendiamin erkannt wurden. Beim Einengen der Lösung wurden noch weiter geringe Mengen des Diamins erhalten. Die nun zurückbleibende Flüssigkeit wurde sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine harzige Masse.

Eine *Molekulargewichtsbestimmung*, welche nach R. Meyer und P. Jaeger[1]) beabsichtigt war, mußte aufgegeben werden, weil der Körper selbst in Eisessig und Anilin zu wenig löslich ist.

Benzoyl-i-bernsteinsaures Äthyl,

$$C_6H_5.CO.C\langle CH_2 \rangle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

4 g Natrium wurden als Draht in 100 ccm wasserfreien Äther gepreßt und der Kolben mit dem Rückfluß-

[1]) Abgeändertes Landsbergersches Verfahren, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1555 (1903).

Digitized by Google

kühler verbunden, worauf man allmählich 30 g i-Bernsteinsäureester durch den Kühler einfließen ließ. Zu völliger Umsetzung wurde die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 20 Stunden stehen gelassen. Darauf wurden 24 g Benzoylchlorid mittels Tropftrichters durch den Kühler eingeführt, während der Kolben durch Eis gekühlt wurde. Unter schwachem Aufschäumen trat zuerst Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit Abscheidung von Kochsalz. Um die Umsetzung möglichst zu vervollständigen, blieb die Mischung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs alkalische Reaktion war verschwunden, die Flüssigkeit reagierte neutral. Sie wurde nun, um Kochsalz und unverändertes Benzoylchlorid zu entfernen, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, darauf die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, eine schwach gelblich gefärbte zähe Flüssigkeit, wurde im Vakuum der fraktionierten Destillation bei 18 mm Quecksilberdruck unterworfen. Der Vorlauf bestand zum größten Teil aus unverändertem i-Bernsteinsäureester, welcher zwischen 95—100° überging. Dann stieg das Thermometer schnell auf 190°, und zwischen 191—197° destillierte der größte Teil, während ein kleiner Rest unter Zersetzung bis 230° überging. Die Fraktion 191—197° wurde nochmals destilliert, und der zwischen 193—195° übergehende Teil gesondert aufgefangen. Es wurden 12 g einer farblosen, geruchlosen, zähen Flüssigkeit gewonnen, welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle bestanden aus kleinen, quadratischen Tafeln. Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß er nicht umkrystallisiert werden konnte. Schmelzp. 36—38°.

0,2102 g gaben 0,4982 CO_2 und 0,1188 H_2O.
0,2195 g „ 0,5210 CO_2 „ 0,1286 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_5$	Gef.	
C	64,7	64,6	64,7
H	6,5	6,3	6,6

Digitized by Google

Versuch der Verseifung. Einige Gramm der Fraktion 193—195° wurden mit wäßriger Kalilauge erhitzt, bis auf Wasserzusatz alles klar gelöst blieb. Die alkalische Lösung gab dann mit Salzsäure eine Fällung, die sich als *Benzoesäure* erwies. Sie zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzp. 121°. Das Filtrat wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und im Exsiccator getrocknet. Das trockene Pulver wurde dann mit Äther ausgezogen, und die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Säure einige Male aus Benzin und Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzp. 130° und die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen der *i-Bernsteinsäure.*

Da die Einwirkung heißer Kalilauge zu vollständiger Spaltung geführt hatte, so wurde nun versucht, die Verseifung durch mildere Mittel herbeizuführen. 3 g Ester wurden mit 300 ccm Barytwasser 5—6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es war eine klare Lösung entstanden, aus der aber in der angegebenen Weise auch nur *Benzoesäure* und *i-Bernsteinsäure* gewonnen werden konnten. — Auch Kochen mit Wasser hatte vollständige Spaltung zur Folge. — Als dagegen 2 g Ester mit 200 ccm Wasser, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, mehrere Tage auf der Maschine geschüttelt wurden fand gar keine Umsetzung statt: es wurden 2 g unveränderten Esters zurückgewonnen.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 2 g Ester wurden in 5 g Äther gelöst und 1,2 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Es erfolgte eine krystallinische Abscheidung, die nach 24 Stunden abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie erwies sich als *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5.NH.NH.COC_6H_5$. Schmelzp. 167 bis 168°. Das von den Krystallen getrennte Filtrat wurde von Alkohol befreit. Es blieben einige Öltröpfchen, die deutlich nach *i-Bernsteinsäureester* rochen.

Digitized by Google

Cinnamoyl-i-bernsteinsaures Äthyl,

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C(CH_3)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

1 Mol. Zimtsäurechlorid wurde mit 1 Mol. Natrium-i-bernsteinsaurem Äthyl in ätherischer Lösung in der, beim benzoyl-i-bernsteinsauren Äthyl beschriebenen Weise kondensiert. Das Reaktionsprodukt, ein hellgelbes Öl, wurde im Vakuum bei 15 mm Quecksilberdruck destilliert. Der bis 100° übergehende Vorlauf bestand im wesentlichen aus unverändertem i-Bernsteinsäureester. Darauf ging zwischen 160—170° eine Fraktion über, welche in der Vorlage erstarrte und sich als Zimtsäure erwies. Der größte Teil destillierte von 225—235°. Diese Fraktion wurde nochmals destilliert und der von 225—230° übergehende Anteil gesondert aufgefangen. Der so gewonnene Ester bildete eine hellgelbe, zähe Flüssigkeit, welche wir nicht zur Erstarrung bringen konnten.

0,2040 g gaben 0,5017 CO_2 und 0,1232 H_2O.
0,1744 g „ 0,4280 CO_2 und 0,1046 H_2O.

	Ber für $C_{17}H_{20}O_5$	Gef.	
C	67,1	67,1	66,9
H	6,6	6,8	6,7

Versuch der Verseifung. Beim Erwärmen der Fraktion 225—230° mit wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade entstand eine klare Lösung, welche beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag gab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte er die Eigenschaften der Zimtsäure. Schmelzp. 132°. — Das Filtrat wurde ebenso weiter untersucht wie beim Benzoyl-i-bernsteinsäureester angegeben, und auch hier die Anwesenheit der i-Bernsteinsäure festgestellt. Schmelzp. 130°.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 3,2 g Ester wurden in 10 g Äther gelöst, darauf mit 1,2 g Phenylhydrazin versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Er hatte die Eigenschaften des *Cinnamoylphenylhydrazins*, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH:CH.C_6H_5$. Schmelzp. 185°. — Das

Digitized by Google

Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Alkohols eine kleine Menge *i-bernsteinsaures Äthyl.*

Kondensationsversuche von Succinyl- und Phthalylchlorid mit natrium-i-bernsteinsaurem Äthyl.

Diese Versuche wurden in der, bei der Darstellung des benzoyl-i-bernsteinsauren Äthyls beschriebenen Weise ausgeführt.

1 Mol. Succinylchlorid wurde zu 2 Mol. natrium-i-bernsteinsaurem Äthyl in ätherischer Lösung gebracht. Die, nach dem Abdunsten des Äthers bleibende ölige, stechend riechende Flüssigkeit wurde bei 18 mm Quecksilberdruck destilliert. Bis 100° ging hauptsächlich unveränderter i-Bernsteinsäureester über; die folgende Fraktion 150—160° wurde in der Vorlage fest und bestand aus Bernsteinsäureanhydrid. Der Hauptteil ging bis 230° über, ohne daß das Thermometer irgendwo konstant blieb. Die Analyse ergab keine brauchbaren Zahlen.

Ähnlich verlief die Einwirkung von Phthalylchlorid. Auch hier ging bis 100° i-Bernsteinsäureester über, dann von 160—190° Phthalsäureanhydrid; der Rest zwischen 200—255°. Auch hier führte die Analyse nicht zu einem brauchbaren Ergebnis.

Kondensationsversuche von Benzaldehyd mit i-bernsteinsaurem Äthyl.

20 g Ester wurden mit 6,2 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol gelöst und 2 g konz. wäßrige Ammoniaklösung in 10 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach 2tägigem Stehen wurde noch 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Untersuchung ergab aber, neben unverändertem Ester und Benzoesäure, nur eine Flüssigkeit, die bei 20 mm Quecksilberdruck zwischen 140—190° überging, unter Zurücklassung einer harzigen Masse.

Weiter wurden 5 g Benzaldehyd, 16 g Ester und 15 g Essigsäureanhydrid im Rohr 10 Stunden auf 160°

Digitized by Google

erhitzt. Auch hier wurde, neben 12 g zurückgewonnenem Ester, eine bei 18 mm Quecksilberdruck von 130—195° ohne konstanten Siedepunkt übergehende Flüssigkeit erhalten.

Kondensationsversuch von Benzaldehyd mit freier i-Bernsteinsäure.

5,5 g i-Bernsteinsäure und 5 g Benzaldehyd wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Aus der eingeengten Lösung schied sich nach einiger Zeit eine Krystallmasse ab, welche abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wurde. So wurden 4,5 g i-Bernsteinsäure zurückgewonnen. Schmelzp. 130°

o-Nitrophthalanilsäure, $\overset{2}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{NH}.CO.C_6H_4.COOH$.

$^1/_{10}$ Mol o-Nitranilin und $^1/_{10}$ Mol Phthalsäureanhydrid wurden in Essigester gelöst, der Essigester verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen. Schmelzp. 146—148°.

o-Nitrophthalanil,

$$\overset{2}{NO_2}.C_6H_4\overset{1}{N}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>C_6H_4.$$

5 g o-Nitrophthalanilsäure wurden $^1/_2$ Stunde im Ölbade auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 200—201°.

0,1621 g gaben 15,1 ccm Stickgas bei 18,5° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
N	10,4	10,7

m-Nitrophthalanilsäure, $\overset{3}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{NH}.CO.C_6H_4.COOH$.

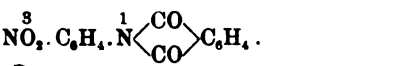
Darstellung wie die der o-Nitrophthalanilsäure. Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt bildete *farblose* Nadeln[1]). Die Säure schmilzt bei 201° unter

[1]) Unsere frühere Angabe [diese Annalen **327**, 557 (1903)], wonach die Säure schwach gelb gefärbt wäre, ist hiernach zu berichtigen.

Digitized by Google

Aufschäumen, wird dann wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Mal bei 240°, dem Schmelzpunkt des *m-Nitrophthalanils*. Dieses Verhalten wird aber nur bei schnellem Erhitzen beobachtet. Erhitzt man langsam, so geht die Säure, schon bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist, unter Wasserabspaltung in das Anil über und das Schmelzen erfolgt dann erst bei 240°.

m-Nitrophthalanil,



Die *m-Nitrophthalanilsäure* wurde im Ölbade $^1/_2$ Stunde auf 220° erhitzt und das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nädelchen. Schmelzp. 240—242°.

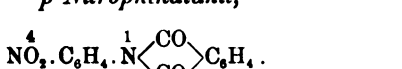
0.2032 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 21,5° und 754,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
N	10,4	10,4

p-Nitrophthalanilsäure,

Darstellung wie bei der o- und m-Säure angegeben. Hellgelbe Nadeln. Entsprechend der früheren Beobachtung schmilzt die p-Säure bei 190—192° unter stürmischem Aufschäumen, wird aber sogleich wieder fest und zeigt dann den Schmelzpunkt des *p-Nitrophthalanils,* 260°.

p-Nitrophthalanil,



p-Nitrophthalanilsäure wurde $^1/_2$ Stunde lang im Ölbade auf 220° erhitzt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 260 bis 261°.

0,2166 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 22° und 746,5 mm Druck.

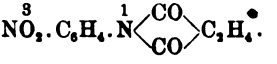
	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
N	10,4	10,6

Digitized by Google

m-Nitrosuccinanilsäure, $\overset{3}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{NH}.CO.C_2H_4.COOH$.

$^1/_{10}$ Mol m-Nitranilin und $^1/_{10}$ Mol Bernsteinsäureanhydrid in Essigester gelöst, der Ester verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Schmelzp. 179° (früher[1]) von uns beobachtet 181—182°), ohne sichtbare Zersetzung. Löst sich in Ammoniak mit schwachgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Essigsäure nicht gefällt.

m-Nitrosuccinanil,



Die *m-Nitrosuccinanilsäure* wurde $^1/_2$ Stunde lang im Ölbade auf 190° erhitzt und die Schmelze aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Schmelzp. 174°. In Ammoniak unlöslich.

0,2408 g gaben 27,0 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8O_4N_2$	Gef.
N	12,7	12,8

[1]) Diese Annalen **327**, 54 (1903).

Digitized by Google

[Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren;

von *Richard Anschütz* und *Eugen Molineus.*[1])

(Eingelaufen am 2. Mai 1917.)

[Abhandlung II.]

Einleitung.

In der ersten Abhandlung[2]) über dieses Thema habe ich in Gemeinschaft mit Herrn E. Molineus gezeigt, daß man die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenol-p-sulfosaures Kalium bei dem früher übersehenen p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid,

$$C_6H_4\begin{cases}[1]OPOCl_2\\[4]SO_2Cl\end{cases},$$

festhalten kann und daß sich in derselben Weise auch das 2,6-dibromphenol-4-sulfosaure Kalium mit Phosphorpentachlorid umsetzt zu p-Chlorsulfonyl-2,6-dibromphenylorthophosphorsäuredichlorid,

$$\left.\begin{matrix}Br[2]\\Br[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\begin{cases}[1]OPOCl_2\\[4]SO_2Cl\end{cases}.$$

Wir haben dann die beiden neuen Chloride schrittweise mit Phosphorpentachlorid behandelt, um sowohl das Chlorsulfonyl —SO_2Cl, als das —$OPOCl_2$ durch Chlor zu ersetzen, Reaktionen, die bei der p-Phenolsulfo-

[1]) Mein ehemaliger Schüler und begabter Mitarbeiter, Herr Dr. Eugen Molineus, Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken, starb als Kompagnieführer im Infant.-Rgt. Nr. 96, Ritter des Eisernen Kreuzes II. Klasse, eingegeben zum Eisernen Kreuz I. Klasse, am 18. Mai 1915 den Heldentod fürs Vaterland an einer am 16. Mai erhaltenen Wunde. Anschütz.

[2]) Diese Annalen 358, 92 (1908).

Digitized by Google

säure 1872/73 bereits Kekulé, unterstützt von Barbaglia und Gibertini, durchgeführt hatte.

Bei den Phenolsulfosäuren liegt es genau so wie bei den Phenolcarbonsäuren. Die aus den Sulfosäuren mit Phosphorpentachlorid entstehenden Phosphoroxychlorid-Abkömmlinge der Chloride geben keine glatten Umsetzungen, z. B. mit Basen. Der Phosphoroxychloridrest reagiert natürlich mit und stört, wenn man so sagen darf, die einfache Reaktion. Ganz derselbe Gedanke, der bei den Oxycarbonsäuren diese Schwierigkeit umgehen half, gibt bei den Oxysulfosäuren, z. B. mit Basen, glattreagierende Chloride. Wie ich in Gemeinschaft mit E. Gildemeister[1]) bereits im Jahre 1887 aus der Salicylsäure das Acetylsalicylsäurechlorid bereitete, so stellte ich nunmehr, unterstützt von mehreren Schülern, die Acetylphenolsulfonylchloride dar, die sich glatt mit Basen umsetzen lassen. In den so entstandenen Abkömmlingen der Acetylphenolsulfamide kann man das Acetyl unschwer durch Wasserstoff ersetzen und auf diesem Umwege die amidartigen Abkömmlinge der Phenolsulfosäuren selbst erhalten. Bei derartigen, mit dem Acetylphenol-o-sulfonylchlorid ausgeführten Versuchen fiel mir und Fräulein Clara Zymandl der cyclische Doppelester der Orthophenolsulfosäure in die Hände, den ich als Phenylen-o-sulfonylid bezeichnete. In Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Hodenius stellte ich das p-Methylphenylen-o-sulfonylid dar. Über beide Sulfonylide erschien 1912 eine kurze Mitteilung.[2]) Seither stellte ich mit Herrn Hodenius mehrere Sulfonylide dar und veranlaßte Fräulein Maria Maxim, sich mit der Darstellung von Naphthylensulfonyliden zu beschäftigen. Ich werde diese Erfahrungen in einer besonderen Abhandlung über *Sulfonylide* beschreiben.

---

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie von Aug. Kekulé. Bd. IV, Lief. 1, S. 187 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2378 (1912).

Digitized by Google

Über Abkömmlinge der Phenol-p-sulfosäure.

R. Anschütz und E. Molineus.

Wie in der Einleitung der ersten Abhandlung bereits erwähnt wurde, hatten Aug. Kekulé und Gibertini bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phenol-p-sulfosaures Kalium neben dem bei 53—54° schmelzenden *p-Dichlorbenzol* das bei 265° unter 760 mm Druck siedende p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid gewonnen. Zur Ergänzung dieses Versuches erhitzten wir das früher übersehene, von uns beschriebene *p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid* mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 180°. Nach dem Erkalten zeigte sich beim Öffnen der Röhren kein Druck. Der Inhalt der Röhren bestand aus einer gelben Flüssigkeit. Die Destillation unter vermindertem Druck zeigte, daß neben wenig unverändertem Chlorid und wenig p-Dichlorbenzol unter Bildung von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid hauptsächlich das schon von Kekulé und Gibertini beschriebene p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid entstanden war. Da die genannten Forscher keine Analysen dieser Substanz mitteilten, so wurde sie analysiert.

p-Chlorphenylorthophosphorsäuredichlorid, $Cl[4]C_6H_4[1]OPOCl_2$, Siedep.$_{760}$ 265°, Siede.$_{12}$ 141°, bildete eine wasserhelle Flüssigkeit.

I. 0,3904 g gaben 0,4239 CO_2 und 0,0642 H_2O.
II. 0,3762 g „ 0,4036 CO_2 „ 0,0651 H_2O.
III. 0,6145 g „ 0,2852 $P_2O_7Mg_2$.
IV. 0,4294 g „ 0,7384 AgCl.

	Ber. für $C_6H_4PCl_3O_2$	Gef. I	II	III	IV
C	29,34	29,61	29,26	—	—
H	1,64	1,82	1,92	—	—
P	12,63	—	—	12,92	—
Cl	43,34	—	—	—	42,52

Erhitzt man dieses Chlorid (10 g) mit der äquimole-

Digitized by Google

kularen Menge Phosphorpentachlorid (9 g) mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 250°, so geht es quantitativ in *p-Dichlorbenzol* über. Kekulé und Gibertini hatte das p-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid bereits durch Liegen an feuchter Luft, sowie durch Lösen in Wasser und Verdunsten der Lösung in die p-Chlorphenylphosphorsäure umgewandelt.

p-Chlorsulfonylphenylmetaphosphorsäureester,
$ClSO_2[4]C_6H_4OPO_2$,

Schmelzp. 150—151°, kann aus dem entsprechenden Dichlorid erhalten werden, wenn man das Dichlorid mit der abgewogenen Menge Wasser in Form wasserfreier Oxalsäure umsetzt.[1]) Erwärmt man p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid (30 g) mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure (8,7 g), so beginnt die Zersetzung bei 70°. Unter starkem Aufschäumen entweichen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung bildete das Reaktionsprodukt eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten glasartig erstarrte. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man den Ester rein.

I. 0,2238 g gaben 0,2294 CO_2 und 0,0432 H_2O.
II. 0,2941 g „ 0,1722 AgCl „ 0,1274 $P_2O_7Mg_2$.

	Ber. für $C_6H_4SPClO_5$	Gef. I	Gef. II
C	28,28	27,95	—
H	1,58	2,14	—
S	12,59	—	—
P	12,18	—	12,06
Cl	13,93	—	14,47

Läßt man die durchsichtigen Krystalle dieses Esters an der Luft liegen, so werden sie nach kurzer Zeit matt weiß, indem sie unter Wasseraufnahme übergehen in

[1]) Diese Annalen **226**, 13 (1884); **239**, 316 (1887).

Digitized by Google

p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäure,

$ClSO_2[4]C_6H_4OPO(OH)_2$.

I. 0,2352 g gaben 0,2321 CO_2 und 0,0480 H_2O.
II. 0,2642 g „ 0,2548 CO_2 „ 0,0618 H_2O.

	Ber. für $C_6H_6ClSPO_6$	Gef. I	Gef. II
C	26,42	26,91	26,31
H	2,21	2,26	2,60

Abkömmlinge der Acetylphenol-p-sulfosäure.

Da sich aus dem Phosphoroxychlorid-Abkömmling des Phenol-p-sulfonylchlorides die Sulfamidderivate der Phenol-p-sulfosäure nur schwierig gewinnen lassen, acetylierten wir das phenol-p-sulfosaure Kalium und bereiteten aus dem acetylierten Salz das Acetylphenol-p-sulfonylchlorid. Mit Anilin, p-Toluidin und Piperidin umgesetzt, liefert dieses Chlorid die Amide der Acetylphenol-p-sulfosäure, aus denen man durch Entacetylieren leicht die entsprechenden Amide der Phenol-p-sulfosäure selbst gewinnt.

Acetylierte Phenolsulfosäuren sind, soviel ich weiß, seither noch nicht dargestellt worden. Dagegen fand ich, daß Elmer P. Kohler[1]) bereits das isäthionsaure oder oxäthylsulfonsaure Kalium acetylierte.

Acetylphenol-p-sulfosaures Kalium,

$$C_6H_4\begin{cases}[1]O.CO.CH_3\\[4]SO_3K\end{cases},$$

entsteht durch Erhitzen von vorher bei 120° getrocknetem phenol-p-sulfosaurem Kalium mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid im Ölbade bei 150°. Der erkaltete, zerstoßene Krystallkuchen wird mit Alkohol gewaschen, in dem sich das in Wasser leicht lösliche Salz schwer löst, und getrocknet.

I. 0,2916 g gaben 0,3998 CO_2 und 0,0820 H_2O.
II. 0,3865 g „ 0,1332 SO_4K_2.

[1]) Amer. chem. Journ. **20**, 683 (1898).

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_7O_5SK$	Gef. I	II
C	37,75	37,39	—
H	2,77	3,12	—
S	12,60	—	—
K	15,39	—	15,48

Acetylphenol-p-sulfonylchlorid,

$$C_6H_4\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[4]SO_2Cl\end{cases},$$

Schmelzp. 78°, Siedep.$_{12}$ 148°, bildet sich beim Vermischen des bei 120° getrockneten Kaliumsalzes (40 g) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid (35 g statt 32,4 g). Die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Reaktionsmasse wird entweder mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen oder unmittelbar auf Eis gegossen. Die Tetrachlorkohlenstofflösung gibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Rektifikation des Rückstandes unter stark vermindertem Druck gegen 54 Proz. der berechneten Menge Chlorid. Besser war die Ausbeute, wenn man das auf Eiswasser gegossene Rohchlorid mit kaltem Wasser rasch auswäscht, absaugt, abpreßt und in Äther aufnimmt. Die ätherische, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Lösung liefert bei genügender Konzentration das neue Chlorid in Krystallen.

I. 0,3022 g gaben 0,4541 CO_2 und 0,0801 H_2O.
II. 0,4196 g „ 0,6257 CO_2 „ 0,1149 H_2O.
III. 0,3542 g „ 0,5291 CO_2 „ 0,0974 H_2O.
IV. 0,2913 g „ 0,1906 AgCl „ 0,2934 SO_4Ba.

	Ber. für $C_8H_7ClSO_4$	Gef. I	II	III	IV
C	40,92	40,98	40,67	40,74	—
H	3,00	2,94	3,04	3,04	—
Cl	15,11	—	—	—	16,11
S	13,67	—	—	—	13,83

Behandelt man die ätherische Lösung des Acetphenol-p-sulfonylchlorides mit den ätherischen Lösungen

Digitized by Google

diäquimolekularer Mengen Anilin, p-Toluidin oder Piperidin, so erhält man in den Filtraten der Chlorhydrate der genannten Basen die ätherischen Lösungen des Anilids, des p-Toluidids und des Piperidids der Acetylphenol-p-sulfosäure.

Acetphenol-p-sulfonylanilid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]OCOCH_3\\[4]SO_2NHC_6H_5\end{cases}$, Schmelzp. 126—127°,

scheidet sich aus der ätherischen Lösung in würfelförmigen Krystallen ab, die man zweckmäßig aus Alkohol umkrystallisiert. Es löst sich nicht ganz leicht in Äther, besser ist es in Alkohol und in Benzol löslich.

I. 0,2170 g gaben 0,4588 CO_2 und 0,0994 H_2O
II. 0,3382 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 25,5° u. 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}SNO_4$	Gef. I	II
C	57,69	57,65	—
H	4,49	5,08	—
S	11,01	—	—
N	4,82	—	4,80

Acetphenol-p-sulfonyl-p-toluidid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[4]SO_2NH[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases}$, Schmelzp. 98—99°,

wird aus trocknem Benzol umkrystallisiert, in dem es sich leicht löst; auch in Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

I. 0,1674 g gaben 0,3609 CO_2 und 0,0820 H_2O.
II. 0,1632 g „ 0,3543 CO_2 „ 0,0811 H_2O.
III. 0,3035 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 19,5° u. 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}SNO_4$	Gef. I	II	III
C	58,98	58,80	59,19	—
H	4,95	5,47	5,51	—
S	10,51	—	—	—
N	4,60	—	—	4,69

Digitized by Google

Acetphenol-p-sulfonylpiperidid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[4]SO_2NC_5H_{10}\end{cases}$, Schmelzp. 115—116°,

bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als klares, wasserhelles Öl zurück, das im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd krystallinisch erstarrt. Man krystallisiert es aus Benzol um; Alkohol zersetzt es unter Bildung von Essigester.

I. 0,2793 g gaben 0,5651 CO_2 und 0,1642 H_2O.
II. 0,5087 g „ 23,1 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}SNO_2$	Gef. I	II
C	55,08	55,18	—
H	6,04	6,51	—
S	11,32	—	—
N	4,95	—	5,19

Diese drei Verbindungen enthalten das Acetyl verschieden fest an den Phenolsauerstoff gebunden. Das Acetphenol-p-sulfonylanilid gibt das nicht acetylierte Anilid erst beim Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, während das Acetphenol-p-sulfonyl-p-toluidid schon durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol allein in die acetylfreie Verbindung übergeht und das Acetphenol-p-sulfonylpiperidid bei dem Versuch, es aus Alkohol umzukrystallisieren, das nicht acetylierte Phenol-p-sulfonylpiperidid liefert.

Phenol-p-sulfonylanilid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]SO_2NHC_6H_5\end{cases}$, Schmelzp. 137—138°,

ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, es krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in seidenglänzenden Nadeln.

I. 0,1800 g gaben 0,3796 CO_2 und 0,0810 H_2O.
II. 0,3458 g „ 16,1 ccm Stickgas bei 18° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}SNO_2$	Gef. I	II
C	57,79	57,52	—
H	4,44	5,00	—
S	12,86	—	—
N	5,63	—	5,36

Digitized by Google

Phenol-p-sulfonyl-p-toluidid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]SO_2NH[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases}$, Schmelzp. 151—152°,

bildet aus Benzol umkrystallisiert, in dem es ziemlich schwer löslich ist, schwach rötlich gefärbte Krystallnadeln; sie sind in Äther fast unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol.

I. 0,2258 g gaben 0,4975 CO_2 und 0,1053 H_2O.
II. 0,2078 g „ 0,4571 CO_2 „ 0,1085 H_2O.
III. 0,2874 g „ 0,6297 CO_2 „ 0,1287 H_2O.
IV. 0,3803 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 25,5° u. 760,5 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{13}H_{13}SNO_3$	I	II	III	IV
C	59,27	60,05	59,99	59,79	—
H	4,97	5,18	5,45	5,35	—
S	12,18	—	—	—	—
N	5,33	—	—	—	5,47

Phenol-p-sulfonylpiperidid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]SO_2NC_5H_{10}\end{cases}$, Schmelzp. 132—133°,

wird zweckmäßig aus Benzol umkrystallisiert, in dem es ziemlich leicht löslich ist. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, während es, wie das vorher beschriebene p-Toluidid, in Äther fast unlöslich ist.

I. 0,1691 g gaben 0,3365 CO_2 und 0,1050 H_2O.
II. 0,2224 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{11}H_{15}SNO_3$	I	II
C	54,54	54,27	—
H	6,66	6,86	—
S	13,24	—	—
N	5,80	—	5,33

2,6-Dibromphenol-p-sulfosaures Kalium und Phosphorpentachlorid.

Den früher über diese Reaktion gemachten Mitteilungen möchte ich noch folgendes hinzufügen. Zunächst wurde die Salzsäure sorgfältig bestimmt, die sich bei der zwischen 60 und 70° beginnenden Reaktion ent-

Digitized by Google

wickelte und *genau* die für ein Molekül nach der Gleichung:

$$Br_2C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases} + PCl_5 = Br_2C_6H_2\begin{cases}O.POCl_2 + HCl\\SO_2Cl \quad + KCl\end{cases}$$

berechnete Menge gefunden.

Die Reaktionsmasse nimmt man zweckmäßig mit trocknem Tetrachlorkohlenstoff auf, filtriert vom Kaliumchlorid ab und beseitigt Tetrachlorkohlenstoff sowie Phosphoroxychlorid nach Möglichkeit durch Destillation unter stark vermindertem Druck. Der Destillationsrückstand wird nach mehrtägigem Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuum größtenteils fest. Man streicht ihn rasch auf vorher ausgeglühte, über Phosphorpentoxyd im Exsiccator erkaltete unglasierte Tonteller. Die schwach gelb gefärbten Krystalle schmelzen bei 69—70°, also etwas niedriger, als ich früher angab. Trotz aller Vorsicht ist es nicht leicht, scharf auf die Formel stimmende Analysen zu erhalten. Ein von meinem Privatassistenten Dr. Paul Förster hergestelltes und durchanalysiertes Präparat gab folgende Werte:

I. 0,9538 g gaben 0,5738 CO_2 und 0,0509 H_2O.
II. 0,5650 g „ 0,9890 AgBr + AgCl und 0,8811 AgCl.
III. 0,7676 g „ 0,3507 SO_4Ba und 0,1280 $P_2O_7Mg_2$.
IV. 0,5470 g „ 0,2981 SO_4Ba.

	Ber. für	Gef.			
	$C_6H_2Cl_2Br_2SPO_4$	I	II	III	IV
C	15,42	16,41	—	—	—
H	0,43	0,59	—	—	—
Cl	22,76	—	23,33	—	—
Br	34,22	—	34,34	—	—
S	6,86	—	—	6,27	7,48
P	6,63	—	—	4,64	—

Behandelt man dagegen das Reaktionsprodukt von Phosphorpentachlorid auf dibromphenol-p-sulfosaures Kalium nach der Vorschrift von Zincke und Gahn mit Eiswasser, so erhält man das bei 127—128° schmelzende 2,6-Dibromphenol-p-sulfonylchlorid. Wir versuchten das erste Produkt der Reaktion aus diesem Chlorid durch

Digitized by Google

Behandlung mit Phosphoroxychlorid darzustellen. Dabei beobachteten wir, daß selbst im geschlossenen Rohr bei 150° das 2,6-Dibromphenol-p-sulfonylchlorid von Phosphoroxychlorid nicht angegriffen wird.

Daraus kann man schließen, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 2,6-dibromphenol-p-sulfosaure Kalium zunächst der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch $-PCl_4$ ersetzt wird. Dann erst erfolgt die Umsetzung zwischen $-PCl_4$ und $-SO_2OK$ zu $-POCl_2$, $-SO_2Cl$ und KCl.

2,6-Dibrom-1-chlorbenzol-4-sulfonylchlorid,

$$\left.\begin{matrix}Br[2]\\Br[6]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[1]Cl\\[4]SO_2Cl'\end{matrix}\right.$$

Schmelzp. 94,5°, Siedep. 203—208°, entsteht, wenn man das 2,6-Dibrom-4-chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid unter Zusatz von trocknem Tetrachlorkohlenstoff mit der äquimolekularen Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180—200° mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten machte sich beim Öffnen des Rohres kein Druck bemerkbar. Der teils feste, teils flüssige Inhalt des Rohres gab bei der fraktionierten Destillation unter stark vermindertem Druck ein hochsiedendes, in der Vorlage erstarrendes Produkt, das sich aus Äther in kleinen, würfelförmigen Krystallen abschied. Die Analysen gaben auf die Formel des 2,6-Dibrom-1-chlorbenzol-4-sulfonylchlorids stimmende Werte:

I. 0,2621 g gaben 0,1877 CO_2 und 0,0197 H_2O.
II. 0,2699 g „ 0,1878 CO_2 „ 0,0212 H_2O.
III. 0,2293 g „ 0,1635 CO_2 „ 0,0235 H_2O.
IV. 0,4022 g „ 0,6954 eines Gemisches von Chlor- und Bromsilber, das mit Chlor behandelt in 0,5993 AgCl überging.

	Ber. für $C_6H_2ClBr_2SO_2$	Gef. I	II	III	IV
C	19,52	19,53	18,97	19,45	—
H	0,68	0,83	0,85	1,13	—
Cl	19,22	—	—	—	17,81
Br	43,35	—	—	—	42,93

Digitized by Google

Erhitzt man dieses Chlorid mit der monomolekularen Menge Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr 4 bis 5 Stunden lang auf 200°, so wird nur ein Teil des Chlorides angegriffen. Denn es wird nicht nur Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid gebildet, sondern es tritt freies Brom auf. Bei der fraktionierten Destillation geht das unsymmetrische *1, 2, 4, 6-* oder *1, 2, 3, 5-Tetrachlorbenzol* über.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird also in dem 2, 6-Dibrom-4-chlorsulfonylorthophosphorsäuredichlorid *zuerst* das $-OPOCl_2$ und dann das $-SO_2Cl$ gegen Chlor ausgetauscht, während es bei dem 4-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid *umgekehrt* ist.

Schlußbetrachtungen,

von R. Anschütz.

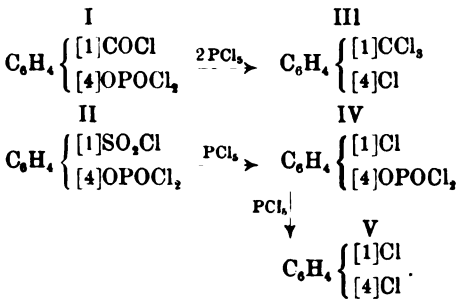
Vergleicht man das Verhalten der Phenol-p-sulfosäure und der p-Oxybenzoesäure gegen Phosphorsäurepentachlorid, so sind die ersten Phasen der Reaktionen die gleichen: in beiden Fällen entsteht der Phosphoroxychlorid-Abkömmling des Säurechlorides, die Verbindungen I und II.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[4]OPOCl_2\end{cases} \quad \text{I}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2H\\[4]OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2Cl\\[4]OPOCl_2\end{cases} \quad \text{II}$$

Bei der weiteren Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Verbindungen I und II bedingt die Haftfestigkeit des Restes —COCl gegenüber der loseren Bindung des Restes $-SO_2Cl$ am Benzolkern ein verschiedenes Verhalten. Das Chlorid I geht in das p-Chlorbenzotrichlorid III über, das Chlorid II gibt zunächst p-Chlorphenylorthophosphorsäuredichlorid IV und schließlich p-Dichlorbenzol V.

Digitized by Google



Ob in einem Chlorid, wie der Verbindung II, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid zuerst der Rest $-SO_2Cl$ oder der Rest $-OPOCl_2$ durch Chlor ersetzt wird, hängt von den sonst noch etwa vorhandenen kernsubstituierenden Atomen oder Radikalen ab. Sind die beiden o-Stellen zum Rest $-SO_2Cl$ durch Brom ersetzt, so verringert sich dadurch die Haftfestigkeit des Restes $-OPOCl_2$ so stark, daß aus dem 2,6-Dibrom-4-chlorsulfonylorthophosphorsäuredichlorid durch Phosphorpentachlorid das 2,6-Dibrom-1-chlorbenzol-4-sulfonylchlorid entsteht. Die Haftfestigkeit des Restes $-SO_2Cl$ ist also gewachsen, er wird aber schließlich mittelst Phosphorpentachlorid unter Bedingungen durch Chlor ersetzt, unter denen auch die Bromatome durch Chlor vertreten werden: es entsteht 1,3,4,5,- oder 1,2,4,6- oder 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol. Die Gesetzmäßigkeit, nach der in irgendwie substituierten Phenolsulfosäuren die Hydroxyle und Sulfoxyle mittelst Phosphorpentachlorid ersetzt werden, bedarf noch eingehender Untersuchungen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß aus einer Reihe Naphtholsulfosäuren durch Phosphorpentachlorid gechlorte Naphthaline erhalten worden sind.

Soweit man in der Benzol- und in der Naphthalinreihe die Umwandlung von Phenol- und Naphtholsulfosäuren durch Phosphorpentachlorid in gechlorte Benzole und Naphthaline verfolgt hat, stets traten die Halogenatome genau an die Stelle, die ursprünglich Sulfoxyl und Hydroxyl einnahmen. Es scheint mir nicht hinreichend

Digitized by Google

beachtet zu werden, daß man in diesen Umwandlungsreaktionen eine wertvolle Methode zur Ortsbestimmung besitzt, die ebenso sicher, wenn auch im Umfange viel beschränkter ist, wie die auf der Zersetzung von Diazoverbindungen beruhende Methode. Denn während man mittelst der Diazoverbindungen eine Amidogruppe durch die verschiedenartigsten Atome und Atomgruppen ersetzen kann, lassen sich Sulfoxyl und Hydroxyl in Phenol- oder Naphtholsulfosäuren mittelst Phosphorpentachlorid nur durch Chlor vertreten.

Über Sulfonylide;

von *Richard Anschütz.*

Vor einiger Zeit habe ich bereits mitgeteilt[1]), daß bei der Einwirkung von Ammoniak oder Diäthylamin auf Acetylphenol-o-sulfonylchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit Fräulein Clara Zymandl fand, das *Phenylen-o-sulfonylid* entsteht. Zusammen mit Herrn Ludwig Hodenius dehnte ich diese Reaktion auf das p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid aus, das mit Ammoniak oder Diäthylamin in p-Kresylen-o-sulfonylid übergeht. Auch zeigten wir, daß sich aus der freien p-Kresol-o-sulfosäure beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd oder mit Phosphoroxychlorid *p-Kresylen-o-sulfonylid* oder *p-Methylphenylen-o-sulfonylid* bildet. Phosphoroxychlorid ist das Reagens, mit dessen Hilfe ich seinerzeit die Salicylsäure in Tetra- und Polysalicylid umwandeln lehrte.

Ich habe in meiner vorläufigen Mitteilung auch meine Ableitung des Gattungsnamens *Sulfonylide* für die *cyclischen Doppelester aromatischer o-Oxysulfosäuren* aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2378 (15. Juli 1912).

Digitized by Google

einandergesetzt und für die Lactide und die Salicylide die Einführung des Namens *Carbonylide* in Anregung gebracht.

Hodenius und ich bereiteten mittlerweile das p-Tertiärbutyl- und das p-Tertiäramylsulfonylid, sowie das Tetracetylsulfonylid der Pyrogallolsulfosäure. Die letztere Substanz hatte Hugo Schiff[1]) bereits 1875 entdeckt, ihr auch die richtige Formel zuerteilt, ohne jedoch ihr Molekulargewicht bestimmen zu können. Ich fand H. Schiffs Abhandlung erst auf, nachdem ich die erste Mitteilung über das Phenylen-o-sulfonylid veröffentlicht hatte.

Inzwischen hatte Herr F. Raschig die Güte, mich auf einen Bericht über seinen bei der „Jubiläumsfeier in New York" am 2. September 1912 gehaltenen Vortrag aufmerksam zu machen: „Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Teerphenole"[2]). Im Verlaufe der von überlegener Sachkenntnis getragenen Darlegungen erwähnt dort Raschig eigene Versuche über die Sulfurierung von p-Kresol, bei denen er nicht nur die p-Kresol-o,o-disulfosäure, sondern auch aus dieser durch Behandlung mit Oleum die *„Parakresolsultonsulfosäure"* erhalten hatte. Nachdem jedoch Raschig meine eben angezogene Abhandlung zu Gesicht bekam, änderte er seine Ansicht über die Parakresolsultonsulfosäure, faßt sie als eine Disulfosäure eines Sulfonylides auf und bewies diese Auffassung durch die halbseitige Aufspaltung der Sulfonyliddisulfosäure zu einer Trisulfosäure, wie er mir brieflich mitteilte.

Sulfonylide der Naphthalinreihe suchte auf meine Veranlassung Fräulein Maria Maxim aus Naphtholsulfosäuren darzustellen. Sie gewann aus dem 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid am besten durch Pyridin und aus 1-Naphthol-2-sulfosaurem Kalium durch Phosphoroxychlorid das *1-Naph-*

[1]) Diese Annalen **178**, 187 (1875).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1939 (1912).

Digitized by Google

thylen-2-sulfonylid. Entsprechend den Erfahrungen von Raschig erhielt Fräulein Maxim aus 2-Naphthol-1,3,6,7-tetrasulfosäure wahrscheinlich eine *2-Naphthylen-3-sulfonylidhexasulfosäure*, die noch genauer untersucht werden muß.

Man kennt demnach zurzeit drei Methoden zur Umwandlung von Phenol-o-sulfosäuren in Sulfonylide:

1. Acetylphenol-o-sulfonylchloride gehen mit Basen wie Ammoniak, Diäthylamin und Pyridin in Sulfonylide über.

2. Phenol-o-sulfosäuren oder ihre Alkalisalze gehen mit Phosphoroxychlorid in Sulfonylide über.

3. Phenol-o-sulfosäuren geben mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd oder „Oleum" Sulfonylide.

Nach der Entdeckung der Bildung des Dithiosalicylides bei der Destillation von Acetylthiosalicylsäure unter vermindertem Druck durch R. Anschütz und E. Rhodius[1]) wird man vielleicht auch Sulfonylide auf dieselbe Weise aus Acetylphenol-o-sulfosäuren erhalten[2]).

Zu diesen Sulfonyliden verhält sich das Naphtsulton wie ein Lacton zu einem Lactid. Mit den Lactiden und Salicyliden, den Carbonyliden, teilen die Sulfonylide die Eigenschaft, bei durchgreifendem Behandeln mit Alkalilauge in die Alkalisalze derjenigen Oxysäuren überzugehen, aus denen sie entstanden sind.

Phenylen-o-sulfonylid,

von *R. Anschütz* und *Clara Zymandl.*[3])

Als Ausgangsmaterial diente ein Präparat von phenol-o-sulfosaurem Natrium, das uns die Elberfelder Farben-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges, 47, 2733 (1914).

[2]) Vgl. übrigens weiter unten das Verhalten von p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid.

[3]) Die Ergebnisse dieser Experimentaluntersuchungen reichte Frl. Clara Zymandl am 31. Oktober 1912 der philosophischen Fakultät der Universität Bonn als Inaug.-Diss. ein unter dem Titel: „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol-o-sulfosäure und Acetylphenol-o-sulfosäure. Phenylen-o-sulfonylid." Die Abhandlung ist zwar von der Fakultät angenommen, aber noch

Digitized by Google

fabriken vorm. Fr. Bayer & Co. mit gewohnter Gefälligkeit in größerer Menge zur Verfügung stellten. Die Versuche verliefen im allgemeinen wie bei den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Abkömmlingen der Phenol-p-sulfosäure. Nur konnten bei der Phenol-p-sulfosäure der Natur der Sache nach die Reaktionen nicht eintreten, die aus den Derivaten der Phenol-o-sulfosäure zum Phenylen-o-sulfonylid führten.

o-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid,
$ClSO_2[2]C_6H_4[1]OPOCl_2$, Siedep. 185°

(Badtemperatur 220°), entsteht beim Vermischen des fein gepulverten phenol-o-sulfosauren Natriums mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid. Die bei kräftigem Schütteln sofort eintretende Reaktion wird durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung beendet. Man entzieht das Chlorid mit Tetrachlorkohlenstoff der Reaktionsmasse und reinigt es durch fraktionierte Destillation unter stark vermindertem Druck. Bei gut verlaufener Reaktion gewinnt man das ein gelbes Öl darstellende Chlorid in einer Ausbeute von 56 Proz. der berechneten Menge.

I. 0,1581 g gaben 0,1356 CO_2 und 0,0199 H_2O.
II. 0,3703 g „ 0,5001 AgCl.
III. 0,2983 g „ 0,4198 AgCl und 0,2287 SO_4Ba.
IV. 0,0767 g „ 0,0575 SO_4Ba.
V. 0,2162 g „ 0,0808 $P_2O_7Mg_2$.

	Ber. für	Gef.				
	$C_6H_4Cl_3SPO_4$	I	II	III	IV	V
C	23,27	23,38	—	—	—	—
H	1,30	1,40	—	—	—	—
Cl	34,37	—	33,40	34,79	—	—
S	10,36	—	—	10,53	10,30	—
P	10,02	—	—	—	—	10,40
O	20,68	—	—	—	—	—

nicht gedruckt worden, da sich Frl. Zymandl leider durch ihren Gesundheitszustand bis jetzt verhindert sah, die Doktorprüfung abzulegen. Anschütz.

Digitized by Google

o-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid,
$Cl[2]C_6H_4[1]O.POCl_2$, Siedep.$_{12}$ 135—137°,

wird erhalten, wenn man das o-Chlorsulfonylphenylphosphorsäuredichlorid mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid längere Zeit auf 150° erhitzt. Das neue Chlorid bildet ein hellgelbes Öl und wird, wenn die Temperatur nicht über 200° steigt, in einer Ausbeute von 92 Proz. der berechneten Menge gewonnen.

I. 0,1377 g gaben 0,1490 CO_2 und 0,0240 H_2O.
II. 0,1424 g „ 0,2516 AgCl.
III. 0,1188 g „ 0,0525 $P_2O_7Mg_2$.

	Ber. für $C_6H_4Cl_2PO_2$	Gef. I	II	III
C	29,34	29,51	—	—
H	1,64	1,94	—	—
Cl	43,34	—	43,68	—
P	12,63	—	—	12,30
O	13,89	—	—	—

Kocht man das o-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid mit Wasser, so geht es in *o-Chlorphenol* über, das zur Identifizierung in das bei 111—112° schmelzende 2-Chlor-4,6-dinitrophenol[1]) umgewandelt wurde.

Erhitzt man das o-Chlorphenylphosphorsäuredichlorid mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 250°, so wird es fast völlig in *o-Dichlorbenzol* umgewandelt, gekennzeichnet durch das bei 43° schmelzende 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol.[2])

Phenol-o-sulfonylanilid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2NHC_6H_5\\[2]OH\end{cases}$, Schmelzp. 126,5—127,5°,

entsteht bei mehrstündigem Kochen seiner Acetylverbindung (S. 71) mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge. Das Anilid krystallisiert aus verdünntem Al-

[1]) M. M. Richters Lexik. d. Kohlenst.-Verbb., III. Aufl. 1, 490: $C_6H_3O_5N_2Cl$. 2)
[2]) M. M. Richters L. K. V. III. Aufl. 1, 486: $C_6H_3O_2NCl_2$ 5)

Digitized by Google

kohol in blätterigen Krystallen, die sich etwas in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

I. 0,1037 g gaben 0,2192 CO_2 und 0,0462 H_2O.
II. 0,3022 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 17° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}SNO_3$	Gef. I	II
C	57,79	57,65	—
H	4,44	4,95	—
S	12,86	—	—
N	5,63	—	5,65
O	19,26	—	—

Phenol-o-sulfonyl-p-toluidid,

$C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2NH[4]C_6H_4[1]CH_3\\[2]OH\end{cases}$, Schmelzp. 124—125°,

wird aus der acetylierten Verbindung (S. 71) durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler unter Bildung von Essigester erhalten. Es scheidet sich aus der mit der genügenden Menge Wasser verdünnten alkoholischen Lösung in Krystallblättchen aus, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

I. 0,1010 g gaben 0,2183 CO_2 und 0,0456 H_2O.
II. 0,3915 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 15,3° u. 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}SNO_3$	Gef. I	II
C	59,27	58,95	—
H	4,97	5,02	—
S	12,18	—	—
N	5,33	—	5,40
O	18,24	—	—

Abkömmlinge der Acetylphenol-o-sulfosäure.

Acetylphenol-o-sulfosaures Natrium,

$C_6H_4\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[2]SO_3Na\end{cases}$,

entsteht, wenn man phenol-o-sulfosaures Natrium mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid so lange am

Digitized by Google

Rückflußkühler gelinde erhitzt, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine violette Färbung mehr gibt. Die abgesaugte, mit Äther gewaschene hellgraue Krystallmasse ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

I. 0,1180 g gaben 0,1705 CO_2 und 0,0309 H_2O.
II. 0,1465 g „ 0,1455 SO_4Ba.
III. 0,2249 g „ 0,2186 SO_4Ba.
IV. 0,2366 g „ 0,0685 SO_4Na_2.
V. 0,2385 g „ 0,0695 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_8H_7SNaO_5$	Gef. I	II	III	IV	V
C	40,34	39,41	—	—	—	—
H	2,94	2,93	—	—	—	—
S	13,44	—	13,64	13,36	—	—
Na	9,66	—	—	—	9,38	9,45
O	33,61	—	—	—	—	—

Acetylphenol-o-sulfonylchlorid,

$CH_3CO.O[1]C_6H_4[2]SO_2Cl$, Schmelzp. 73,2—73,9°,

entsteht beim Vermischen des trocknen gepulverten Natriumsalzes (20 g) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge (20 statt 17,6 g) Phosphorpentachlorid. Die Masse erwärmt und verflüssigt sich. Drei- bis vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beendigt die Reaktion. Das erkaltete Reaktionsgemisch behandelt man mit Eis, wobei sich eine feste, hellbraune Masse absondert, die mit Eiswasser sorgfältig gewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt, und auf unglasiertem Ton im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Aus Ligroin (Siedep. 60—80°) umkrystallisiert, in dem es sich in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löst, erhält man es völlig weiß. Die Ausbeute an reinem Chlorid betrug 50 Proz. der berechneten Menge.

I. 0,1222 g gaben 0,1835 CO_2 und 0,0291 H_2O.
II. 0,2110 g „ 0,2098 SO_4Ba.
III. 0,2054 g „ 0,2050 SO_4Ba.
IV. 0,2470 g „ 0,1510 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_7SClO_4$	Gef. I	II	III	IV
C	40,92	40,96	—	—	—
H	3,00	2,64	—	—	—
S	13,65	—	13,66	13,71	—
Cl	15,11	—	—	—	15,11
O	27,28	—	—	—	—

Das Chlorid löst sich auch in Alkohol, Äther und Benzol. An der Luft ist es ziemlich beständig.

Acetylphenol-o-sulfonylanilid,

$CH_3COOC_6H_4[2]SO_2NHC_6H_5$, Schmelzp. 106—107°,

wird durch Einwirkung von Anilin auf das Acetylphenol-o-sulfonylchlorid wie die entsprechende p-Verbindung dargestellt. Durch Ausziehen mit Benzol von Anilinchlorhydrat getrennt, erhält man es durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein. Es löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und überhaupt nicht in Ligroin.

I. 0,0995 g gaben 0,2110 CO_2 und 0,0368 H_2O.
II. 0,1389 g „ 0,1107 SO_4Ba.
III. 0,3586 g „ 17 ccm Stickgas bei 19° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}SNO_4$	Gef. I	II	III
C	57,69	57,84	—	—
H	4,49	4,14	—	—
S	11,01	—	10,93	—
N	4,82	—	—	5,28
O	21,97	—	—	—

Acetylphenol-o-sulfonyl-p-toluidid,

$CH_3COOC_6H_4[2]SO_2NH[4]C_6H_4CH_3$, Schmelzp. 116—117°,

wird wie das Anilid bereitet. Beim Versetzen seiner Lösung in Essigäther mit Petroläther schied sich zunächst eine braune, dickflüssige Masse aus, während die darüber stehende milchige Flüssigkeit glänzende Krystallblättchen des p-Toluidids ergab.

Digitized by Google

I. 0,1018 g gaben 0,2198 CO_2 und 0,0432 H_2O.
II. 0,1583 g „ 0,1216 SO_4Ba.
III. 0,3730 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}SNO_4$	Gef. I	II	III
C	58,98	58,90	—	—
H	4,95	4,75	—	—
S	10,51	—	10,85	—
N	4,60	—	—	4,68
O	20,97	—	—	—

Phenylen-o-sulfonylid.

Anilin und p-Toluidin hatten auf Acetylphenol-o-sulfonylchlorid, ganz wie zu erwarten war, unter Bildung des Anilids und p-Toluidids der Acetylphenol-o-sulfosäure eingewirkt. Um so überraschender war es, daß sowohl Ammoniak als Diäthylamin aus dem Acetylphenol-o-sulfonylchlorid Acetylchlorid abspalten und daß sich die übrigbleibenden Reste zweier Moleküle miteinander zum Phenylen-o-sulfonylid verbinden. Das *Phenylen-o-sulfonylid,*

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O—SO_2[2]\\ [2]SO_2—O[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4,$$ Schmelzp. 236,5—237,5°,

entsteht, wenn man Ammoniak in die ätherische Lösung von Acetylphenol-o-sulfonylchlorid einleitet. Besser ist die Ausbeute, wenn man zu der ätherischen Lösung von Acetylphenol-o-sulfonylchlorid (8 g in 100 ccm Äther) eine ätherische Lösung von Diäthylamin (8 g in 100 ccm Äther) tropfen läßt. Der entstandene Niederschlag wird mit Äther ausgewaschen und dann mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand, aus Alkohol, Benzol oder Chloroform umkrystallisiert, bildet kleine, derbe Nadeln. Außer den beiden früher[1]) bereits mitgeteilten Analysen sind noch die folgenden ausgeführt worden:

I. 0,1212 g gaben 0,2004 CO_2 und 0,0338 H_2O.
II. 0,1175 g „ 0,2000 CO_2 „ 0,0350 H_2O.
III. 0,1620 g „ 0,2386 SO_4Ba.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2378 (1912).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_8S_2O_6$	Gef. I	II	III
C	46,15	45,90	46,40	—
H	2,57	3,11	3,33	—
S	20,51	—	—	20,31
O	30,77	—	—	—

Die Molekulargewichtsbestimmungen gaben auf die Formel $C_{12}H_8S_2O_6$ stimmende Werte. Außer der früher[1]) bereits mitgeteilten Bestimmung wurden noch die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

I. 0,1765 g in 17,17 g Naphthalin gelöst, gaben 0,235° Schmelzpunktserniedrigung.
II. 0,0991 g in 11,23 g Chloroform gelöst, gaben 0,083° Siedepunktserhöhung.
III_1. 0,0945 g in 11,77 g Benzol gelöst, gaben 0,067° Siedepunktserhöhung.
III_2. 0,2700 g in 14,97 g Benzol gelöst, gaben 0,154° Siedepunktserhöhung.

	Ber. für $C_{12}H_8S_2O_6$	Gef. I	II	III_1	III_2
Mol.-Gew.	312	309,5	277	319	319

Das Phenylen-o-sulfonylid ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Naphthalin und Aceton, etwas löst es sich in Eisessig, unlöslich ist es in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Äthylenbromid, Pyridin und Petroläther.

Kocht man das Phenylen-o-sulfonylid mit der berechneten Menge Natronlauge einige Zeit am Rückflußkühler, so geht es glatt in phenol-o-sulfosaures Natrium über.

0,2518 g Salz gaben 0,0942 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_6H_5SO_4Na$	Gef.
Na	11,73	12,14

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2379 (1912).

Digitized by Google

Über die Sulfonylide aus I. p-Kresol-o-sulfosäure, II. p-Kresol-o,o-disulfosäure, III. p-Tertiärbutyl-, IV. p-Tertiäramyl-phenol-o-sulfosäure und V. Pyrogallolsulfosäure

von *R. Anschütz* und *L. Hodenius*[1]).

I. Über p-Methylphenylen-o-sulfonylid.

p-Kresol-o-sulfosäure, $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]SO_3H\end{cases}$

erhält man in guter Ausbeute, wenn man reine Schwefelsäure (100 g) langsam mit p-Kresol (100 g) mischt und dabei die Temperatur auf 60—70° hält. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man 1—2 Stunden auf 100°. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem weißen, feinkrystallinischen Brei. Rein gewinnt man die p-Kresol-o-sulfosäure, indem man die rohe Säure in der vierfachen Menge Wasser löst, die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig mit Bariumcarbonat ausfällt und das Filtrat vom Bariumsulfat unter vermindertem Druck bei 50—60° von Wasser befreit. Die nach dem Erkalten krystallisierende Säure ist sehr hygroskopisch, sie wird daher auf einem unglasierten Tonteller abgesaugt und so längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2476 g gaben 0,4006 CO_2 und 0,098 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8SO_4$	Gef.
C	44,68	44,10
H	4,25	4,43
S	17,02	—
O	34,05	—

p-Kresol-o-sulfosaures Natrium,

$$CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]SO_3Na\end{cases} + \tfrac{1}{2}aq,$$

scheidet sich aus seiner durch Neutralisation der freien Sulfosäure mit Soda erhaltenen konzentrierten Lösung krystallinisch ab.

[1]) „Über aromatische Sulfonylide", Inaug.-Diss. von Ludwig Hodenius, Bonn 1913.

Digitized by Google

Zur Entfernung des Krystallwassers erhitzt man die Exsiccator-trockne, fein gepulverte Substanz 6 bis 8 Stunden im Vakuum auf 100°.

I. 0,5455 g verloren 0,0234 H_2O.
II. 0,5210 g „ 0,0224 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_7SNaO_4\frac{1}{2}H_2O$	I	II
$\frac{1}{2}H_2O$	4,11	4,29	4,31

Die Natriumbestimmung des wasserfreien Salzes gab folgenden Wert:

0,243 g gaben 0,0840 g SO_4Na_2.

	Ber. für $C_7H_7SNaO_4$	Gef.
Na	10,96	11,21

p-Acetylkresol-o-sulfosaures Natrium,

$$CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.CO.CH_3\\[2]SO_3Na\end{cases},$$

entsteht beim Erhitzen des fein pulverisierten wasserfreien p-kresol-o-sulfosauren Natriums mit dem Dreifachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf 150°, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr gibt. Bei 150° ist der Kolbeninhalt flüssig, da sich das Natriumsalz der acetylierten Säure in Eisessig löst. Beim Erkalten der Lösung seheidet sich das Natriumsalz größtenteils in krystallinischer Form ab. Aus dem Filtrat fällt man den Rest des Salzes mit Äther. Das aus Chloroform umkrystallisierte, im Vakuumexsiccator getrocknete Salz gab bei der Analyse folgenden Wert:

0,222 g gaben 0,0605 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_9H_9SNaO_5$	Gef.
Na	9,13	8,84

p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid,

$$CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.CO.CH_3\\[2]SO_2Cl\end{cases},$$ Schmelzp. 55—56°, Siedep. $_{20}$, 165—170°,

bildet sich beim innigen Mischen des scharf getrockneten, pulverförmigen p-acetylkresol-o-sulfosauren Natriums mit Phosphorpentachlorid, wobei man 3 Proz. an letzterem Überschuß anwendet. Das Reaktionsgemisch

Digitized by Google

verflüssigt sich und wird zur Vollendung der Reaktion 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das entstandene Chlorid entzieht man entweder der Reaktionsmasse mit Tetrachlorkohlenstoff oder man versetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, saugt das sich abscheidende Chlorid ab, wäscht mit Wasser nach, trocknet und krystallisiert aus Petroläther um. Die Ausbeute beträgt 70 Proz. der berechneten Menge. Unter stark vermindertem Druck läßt sich das Chlorid unzersetzt destillieren. Versuche, das p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid durch Destillation zum p-Methylphenylen-o-sulfonylid zu kondensieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg, da die Substanz bei etwa 300° völlig verkohlte.

I. 0,2530 g gaben 0,3998 CO_2 und 0,0893 H_2O.
II. 0,2051 g „ 0,1955 SO_4Ba „ 0,1173 AgCl.

	Ber. für $C_9H_9SClO_4$	Gef. I	Gef. II
C	43,47	43,10	—
H	3,62	3,95	—
S	12,88	—	13,09
Cl	14,27	—	14,15
O	25,76	—	—

p-Methylphenylen-o-sulfonylid,

$$CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O—SO_2[2]\\[2]SO_2—O[1]\end{cases}C_6H_3[4]CH_3,$$ Schmelzp. 279—280°,

wird durch drei verschiedene Reaktionen erhalten:

1a. *p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid* (10 g) wird in trocknem Äther gelöst und mit *Ammoniak* unter Eiskühlung behandelt. Der anfangs gelbliche, bald farblos werdende Niederschlag setzt sich krystallinisch auf dem Boden des Gefäßes ab. Man wäscht ihn mit Eiswasser, trocknet und krystallisiert zur Reinigung mehrfach aus Benzol oder Eisessig. Ein in geringer Menge entstehendes Nebenprodukt, vielleicht p-Acetylkresol- oder p-Kresolsulfamid, läßt sich durch kaltes Benzol, in dem es viel leichter löslich ist als das p-Methylphenylen-o-sulfonylid, von diesem trennen. Ausbeute 0,3 g aus 10 g Chlorid.

Digitized by Google

1b. *p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid* (10 g) löst man in trocknem Äther (100 ccm) und läßt zu dieser Lösung langsam *Diäthylamin* (7 g), mit Äther (50 ccm) verdünnt, zufließen. Der entstandene Niederschlag wird mit Äther, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g aus 10 g Chlorid.

2. *p-Kresolsulfosäure* (20 g), mit *Phosphorpentoxyd* in Benzollösung 2—3 Tage unter Rückflußkühlung erhitzt, gibt ebenfalls p-Methylphenylen-o-sulfonylid. Man gießt die heiße Benzollösung von der Phosphorsäure ab, engt sie ein und läßt das Sulfonylid auskrystallisieren. Ausbeute 0,45 g aus 10 g Sulfosäure.

3. *p-Kresolsulfosäure* (40 g) geht, mit *Phosphoroxychlorid* (80 g) gelinde erwärmt, unter Entwicklung von Salzsäure in Lösung. Man beendigt die Reaktion durch 10stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Dabei beginnt nach 3 bis 4 Stunden die Abscheidung kleiner Krystalle des Sulfonylides. Die dem Sulfonylid anhaftende Phosphorsäure muß durch häufig wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser beseitigt werden. Das getrocknete Sulfonylid erhält man nach 3—4maligem Umkrystallisieren aus Benzol rein. Die Ausbeute ist nach dieser Reaktion am ergiebigsten, sie betrug 2,25 g aus 10 g Sulfosäure.

Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmungen sind mit dem nach der Reaktion 1b aus p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid mit Diäthylamin erhaltenen p-Methylkresol-o-sulfonylid ausgeführt.

I. 0,2040 g gaben 0,3673 CO_2 und 0,0693 H_2O.
II. 0,2324 g „ 0,4203 CO_2 „ 0,0775 H_2O.
III. 0,1623 g „ 0,2169 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_2O_6$	Gef. I	II	III
C	49,41	49,11	49,42	—
H	3,53	3,80	3,73	—
S	18,82	—	—	18,35
O	28,24	—	—	—

Digitized by Google

Ia. 0,1384 g in 22,07 g Naphthalin gelöst, gaben 0,139° Schmelzpunktserniedrigung.

Ib. 0,2615 g in 22,07 g Naphthalin gelöst, gaben 0,269° Schmelzpunktserniedrigung.

IIa. 0,1204 g in 14,83 g Benzol gelöst, gaben 0,069° Siedepunktserhöhung.

IIb. 0,2738 g in 14,83 g Benzol gelöst, gaben 0,143° Siedepunktserhöhung.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_2O_6$	Gef.			
		Ia	Ib	IIa	IIb
Mol.-Gew.	340	304	311	306	335

Das p-Methylphenylen-o-sulfonylid ist in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff unlöslich, schwer löslich in Äthylalkohol und in Chloroform, besser löst es sich in Eisessig, Benzol und Naphthalin.

II. Über p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o,o-disulfosäure.

In der Einleitung sind bereits die Versuche Raschigs hervorgehoben, nach denen man die p-Kresol-o,o-disulfosäure und ihr Sulfonylid gewinnt, das er anfangs für ein Sulton hielt. Wir haben in dem Chlorid der Sulfonylid-disulfosäure eine Substanz dargestellt, deren Molekulargewichtsbestimmung einen weiteren Beweis für die Sulfonylidformel erbringt.

p-Kresol-o,o-disulfosaures Natrium,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_3Na[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]OH\\[2]SO_3Na\end{matrix}\right. + 4H_2O\,,$$

scheidet sich aus der nach Raschigs Vorschrift dargestellten, mit Natriumcarbonat neutralisierten Lösung der Disulfosäure beim Erkalten in langen, weißen, nadelförmigen Krystallen ab. Es ist in Wasser schwerer löslich als das p-kresol-o-monosulfosaure Natrium und krystallisiert mit 4 Molekülen Krystallwasser.

0,9063 g lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen auf 120 bis 130° 0,1713 H_2O.

Ber. für $C_7H_6S_2Na_2O_7.4H_2O$.	Gef.
$4H_2O$ 18,75	18,86

0,1826 g wasserfreies Salz gaben 0,0815 SO_4Na_2.

Ber. für $C_7H_6S_2Na_2O_7$:	Gef.
Na 14,75	14,51

Digitized by Google

p-Acetylkresol-o,o-disulfosaures Natrium,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_3Na[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O.COCH_3\\[2]SO_3Na\end{matrix}\right.,$$

entsteht, wenn man das wasserfreie p-kresol-o,o-disulfosaure Natrium mit dem Dreifachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid während 8 Stunden auf 120—130° erhitzt, bis die Eisenchloridreaktion ausbleibt. Das mit Äther gut ausgewaschene Salz wird im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet.

0,2794 g gaben 0,1125 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_9H_8S_2Na_2O_8$	Gef.
Na	12,99	13,05

p-Acetylkresol-o,o-disulfonylchlorid,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_2Cl[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O.COCH_3\\[2]SO_2Cl\end{matrix}\right., \text{ Schmelzp. } 115°,$$

wird wie folgt dargestellt: das fein pulverisierte Natriumsalz der p-Acetylkresol-o,o-disulfosäure (50 g) mischt man mit einem kleinen Überschuß von Phosphorpentachlorid und erhitzt die Masse 6—8 Stunden auf dem Wasserbad. Das während des Erhitzens allmählich verflüssigte Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit zu einer gallertartigen Masse, die man nach dem Erkalten vorsichtig mit Eiswasser versetzt. Das p-Acetylkresol-o,o-disulfochlorid scheidet sich dann krystallinisch ab und wird aus einem Gemisch von gleichen Teilen Chloroform und Ligroin (Siedep. 80—100°) umkrystallisiert. Leicht löst es sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

I. 0,2925 g gaben 0,3375 CO_2 und 0,0664 H_2O.
II. 0,2095 g „ 0,2369 CO_2 „ 0,0479 H_2O.
III. 0,2065 g „ 0,166 AgCl „ 0,282 SO_4Ba.

	Ber. für $C_9H_8S_2Cl_2O_6$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	31,13	31,46	30,84	—
H	2,31	2,54	2,56	—
S	18,44	—	—	18,75
Cl	20,46	—	—	19,88
O	27,66	—	—	—

Digitized by Google

p-Acetylkresol-o,o-disulfonyl-di-diäthylamid,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_2N(C_2H_5)_2[6]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[1]O.COCH_3\\[2]SO_2N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. , \text{ Schmelzp. } 150°.$$

Die Versuche, aus dem p-Acetylkresol-o,o-disulfonylchlorid mittels Diäthylamin zu dem entsprechenden Sulfonylid zu gelangen, scheiterten unter Diäthylamidbildung. Man läßt zu der ätherischen Lösung des Chlorides die ätherische Diäthylaminlösung langsam tropfen. Der krystallinische, durch Auswaschen mit Wasser von Diäthylaminchlorhydrat befreite Niederschlag ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, er wird zweckmäßig aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert.

I. 0,1774 g gaben 0,3172 CO_2 und 0,1048 H_2O.
II. 0,1813 g „ 10 ccm Stickgas bei 17° u. 760,5 mm Druck.
III. 0,1305 g „ 0,1474 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{17}H_{28}N_2S_2O_6$	Gef. I	II	III
C	48,57	48,76	—	—
H	6,66	6,61	—	—
N	6,67	—	6,62	—
S	15,24	—	—	15,51
O	22,86	—	—	—

p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o,o-disulfosäure,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_3H[6]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[1]O-SO_2[2]\\[2]SO_2-O[1]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[4]CH_3\\[6]SO_3H\end{matrix}\right. + 3H_2O ,$$

entsteht nach Raschig bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Kresol-o,o-disulfosäure durch Wasserentziehung. Es scheint also die Sulfurierung des p-Kresols durch Einführung des zweiten Sulfoxyls ihre Grenze erreicht zu haben. Um die Sulfonyliddisulfosäure darzustellen, mischt man p-Kresol-o,o-disulfosäure (50 g) mit 60 Proz. Schwefeltrioxyd enthaltender rauchender Schwefelsäure (50 g). Die erst unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entstandene rötliche Lösung erwärmt man 3—4 Stunden auf 100° und versetzt sie heiß von neuem mit rauchender Schwefelsäure (50 g). Sofort beginnt die Abscheidung von weißen, sammetartig glänzenden

Digitized by Google

Krystallen, die beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit erfüllen und zum Erstarren bringen. Die Masse wird auf Asbest abgesaugt und das Sulfonylid aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert. Die Sulfonyliddisulfosäure ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure löslich, in den meist gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Phenolreaktion, vielmehr scheidet sich aus einer konz. Lösung ihr Eisensalz in farblosen Nadeln aus.

0,5884 g verloren, im Vakuum 10 Stunden lang auf 150° erhitzt, 0,0618 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_4O_{12}.3H_2O$	Gef.
$3H_2O$	10,26	10,50

I. 0,1782 g der wasserfreien Säure gaben 0,219 CO_2 und 0,0437 H_2O.

II. 0,2183 g gaben 0,3972 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_4O_{12}$	Gef. I	Gef. II
C	33,60	33,52	—
H	2,40	2,74	—
S	25,60	—	25,33
O	38,40	—	—

Die wasserfreie Säure zersetzt sich beim Erhitzen über 300°.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{10}S_4K_2O_{12}.5\frac{1}{2}H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, es scheidet sich aus seiner konz. Lösung beim Erkalten in langen, weißen Nadeln ab.

0,6332 g verloren nach 10stündigen Erhitzen im Vakuum 0,0942 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_4K_2O_{12}.5\frac{1}{2}H_2O$	Gef.
H_2O	14,66	14,88

0,1595 g wasserfreies Salz gaben 0,0485 SO_4K_2.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_4K_2O_{12}$	Gef.
K	13,59	13,65

Silbersalz, $C_{14}H_{10}S_4Ag_2O_{12}$, scheidet sich in mattglänzenden, weißen Nadeln aus, wenn man die heiße konz. Lösung des Kaliumsalzes mit einer konz. Lösung von Silbernitrat fällt; es ist ziemlich lichtbeständig.

Digitized by Google

0,1602 g gaben 0,0478 Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_4Ag_2O_{12}$	Gef.
Ag	30,24	29,84

p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o,o-disulfonylchlorid,

$$\left.\begin{matrix}CH_3[4]\\SO_2Cl[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O—SO_2[2]\\[2]SO_2—O[1]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]CH_3\\[6]SO_2Cl\end{matrix}\right.,$$

bildet sich bei der Einwirkung von etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf pulverförmige, wasserfreie Sulfonyliddisulfosäure. Man erhitzt die mit Benzol übergossene Reaktionsmasse mehrere Stunden auf 120—130° im Paraffinbad. Man filtriert und befreit das Dichlorid durch Auswaschen mit Wasser von Phosphoroxychlorid. Das Dichlorid ist recht beständig gegen Wasser, mit dem man es kochen kann, ohne daß es in die Säure zurückverwandelt wird. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Dichlorid unlöslich oder sehr schwer löslich, aus Nitrobenzol läßt es sich umkrystallisieren, beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 280°.

I. 0,1751 g gaben 0,2001 CO_2 und 0,0351 H_2O.
II. 0,2054 g „ 0,1148 AgCl „ 0,3545 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_4Cl_2O_{10}$	Gef. I	Gef. II
C	31,29	31,17	—
H	1,86	2,24	—
S	23,84	—	23,70
Cl	13,21	—	13,82
O	29,80	—	—

I. 0,2018 g in 13,40 g Nitrobenzol gelöst bewirkten 0,140° Siedepunktserhöhung.
II. 0,1472 g in 13,41 g Nitrobenzol gelöst bewirkten 0,117° Siedepunktserhöhung.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_4Cl_2O_{10}$	Gef. I	Gef. II
Mol.-Gew.	536,9	553,4	472,0

Diese Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß dem Dichlorid, folglich auch der ihm entsprechenden Säure die Sulfonylidformel zukommt.

Digitized by Google

III. Über p-Tertiärbutylphenylen-o-sulfonylid.

Als Ausgangsmaterial diente das p-Butylphenol, das nach Ad. Liebmann durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink entsteht, von dem R. Anschütz und G. Rauff[1]) bewiesen, daß es p-Tertiärbutylphenol ist.

p-Tertiärbutylphenol-o-sulfosäure,

$$(CH_3)_3C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]SO_3H\end{cases},$$

bildet sich beim Auflösen von p-Tertiärbutylphenol (30 g) in reiner Schwefelsäure (20 g). Die Flüssigkeit färbt sich unter gelinder Erwärmung gelb, dann dunkelrot. Sobald alles Tertiärbutylphenol gelöst ist, erwärmt man 1 Stunde auf 70—80° und läßt im Exsiccator erkalten, wobei die Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Zur Entfernung der Hauptmenge der anhaftenden Schwefelsäure streicht man das Reaktionsgemisch auf unglasierte Tonteller. Die p-Tertiärbutylphenol-o-sulfosäure ist viel weniger hygroskopisch als die p-Kresol-o-sulfosäure, sie gibt mit Eisenchlorid eine prachtvolle Blaufärbung.

Natriumsalz, $C_{10}H_{13}SNaO_4$, krystallisiert ohne Krystallwasser aus seiner bis zur beginnenden Krystallisation eingedampften Lösung.

0,3874 g gaben 0,1028 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{10}H_{13}SNaO_4$	Gef.
Na	9,13	8,61

p-Tertiärbutylacetylphenol-o-sulfosaures Natrium,

$$(CH_3)_3.C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[2]SO_3Na\end{cases},$$

wird wie das p-Acetylkresol-o-sulfosaure Natrium dargestellt. Das leicht in Eisessig lösliche Salz kann man aus dieser Lösung völlig durch Äther ausfällen.

[1]) Diese Annalen 327, 201 (1903).

Digitized by Google

0,2486 g gaben 0,0579 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{12}H_{15}SNaO_5$	Gef.
Na	7,83	7,55

p-Tertiärbutylacetylphenol-o-sulfonylchlorid,

$(CH_3)_3.C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[2]SO_2Cl\end{cases}$, Schmelzp. 103°.

Das trockne, feingepulverte Natriumsalz der acetylierten Sulfosäure (50 g) mischt man sorgfältig mit Phosphorpentachlorid (36 g) und erhitzt 8—10 Stunden auf dem Wasserbad. Die Masse verflüssigt sich zunächst, erstarrt aber allmählich gallertartig. Behandelt man sie mit Eiswasser, so scheidet sich das Chlorid (41 g) in Krystallen ab, die man durch Auswaschen mit Wasser von Phosphorsäure befreit, im Exsiccator trocknet und mehrmals aus Chloroform oder Petroläther vom Siedep. 40—60° umkrystallisiert; in Äther und Benzol ist es leicht löslich.

I. 0,1936 g gaben 0,3487 CO_2 und 0,0902 H_2O.
II. 0,1784 g „ 0,3232 CO_2 „ 0,0850 H_2O.
III. 0,2098 g „ 0,1704 SO_4Ba und 0,1031 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{15}SClO_4$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	49,57	49,12	49,41	—
H	5,16	5,21	5,33	—
S	11,02	—	—	11,15
Cl	12,22	—	—	12,16
O	22,03	—	—	—

p-Tertiärbutylphenylen-o-sulfonylid,

$(CH_3)_3C[4]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]O-SO_2[2]\\[2]SO_2-O[1]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]C(CH_3)_3$,

stellt man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die p-Tertiärbutylphenol-o-sulfosäure dar in der Art, wie es bei der Darstellung des p-Methylphenylen-o-sulfonylides beschrieben wurde. Aus 25 g der p-Tertiärbutylphenol-o-sulfosäure erhielten wir 4,9 g Sulfonylid, also 19,5 Proz. der berechneten Menge. Mehrfach aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert bildet das Sulfonylid mikroskopisch feine, bei 301—302° schmelzende Nädelchen.

Digitized by Google

I. 0,2002 g gaben 0,4128 CO_2 und 0,1080 H_2O.
II. 0,1438 g „ 0,2998 CO_2 „ 0,0785 H_2O.
III. 0,1172 g „ 0,1288 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{10}H_{14}S_2O_6$	Gef. I	II	III
C	56,60	56,24	56,86	—
H	5,66	6,03	6,06	—
S	15,10	—	—	15,09
O	22,64	—	—	—

IV. Über p-Tertiäramylphenylen-o-sulfonylid.

Das als Ausgangsmaterial dienende p-Tertiäramylphenol erhält man nach Ad. Liebmanns Methode durch Einwirkung von Isoamylalkohol und Chlorzink auf Phenol. Daß dabei nicht p-Isoamylphenol, sondern p-Tertiäramylphenol entsteht, bewiesen R. Anschütz und G. Rauff durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Dimethyläthylbrenztraubensäure und Dimethyläthylessigsäure.

p-Tertiäramylphenol-o-sulfosäure,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]SO_3H\end{cases},$$

wird wie die entsprechende p-Tertiärbutylverbindung bereitet, der sie sehr ähnlich ist; wie diese gibt sie mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung.

Natriumsalz, $C_{11}H_{15}SNaO_4$, krystallisiert ohne Krystallwasser.

0,3128 g gaben 0,0804 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{11}H_{15}SNaO_4$	Gef.
Na	8,65	8,34

p-Tertiäramylacetylphenol-o-sulfosaures Natrium.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.COCH_3\\ [2]SO_3Na\end{cases},$$

wird wie das entsprechende Salz der p-Tertiärbutylacetylphenol-o-sulfosäure dargestellt.

0,3366 g gaben 0,0819 SO_4Na_2

	Ber. für $C_{13}H_{17}SNaO_5$	Gef.
Na	7,47	7,89

Digitized by Google

p-Tertiäramylacetylphenol-o-sulfonylchlorid,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O.COCH_3\\[2]SO_2Cl\end{cases},$$

bildet, wie die entsprechende p-Tertiärbutylverbindung dargestellt, eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei 142—146° destilliert und sich an der Luft rot färbt.

I. 0,2204 g gaben 0,4134 CO_2 und 0,1206 H_2O.
II. 0,1893 g „ 0,3541 CO_2 „ 0,0993 H_2O.
III. 0,2625 g „ 0,1209 AgCl „ 0,2007 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{13}H_{17}ClSO_4$	Gef. I	II	III
C	51,23	51,15	51,02	—
H	5,58	6,12	5,87	—
Cl	11,66	—	—	11,86
S	10,51	—	—	10,50
O	21,02	—	—	—

p-Tertiäramylphenylen-o-sulfonylid,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C[4]C_6H_3\begin{cases}[1]O-SO_2[2]\\]2]SO_2-O[1]\end{cases}C_6H_3[4]C\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix},$$

Schmelzp. 228—229°, haben wir durch Erwärmen von p-Tertiäramylphenol-o-sulfosäure (25 g) mit Phosphoroxychlorid (50 g) unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff bereitet. Die Temperatur wird allmählich auf 100° gesteigert und das Erhitzen 12 Stunden fortgesetzt. Der nach dem Abdestillieren des nicht verbrauchten Phosphoroxychlorids und des Tetrachlorkohlenstoffs unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wird beim Vermischen mit Eiswasser fest. Nach einiger Zeit gießt man das phosphorsäurehaltige Wasser ab und behandelt den Rückstand zur Lösung harziger Reaktionsprodukte mit etwas Äther. Das Sulfonylid bleibt in weißen kleinen Kryställchen zurück, die man trocknet und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute war geringer als bei dem p-Tertiärbutylphenylen-o-sulfonylid.

I. 0,1590 g gaben 0,3419 CO_2 und 0,0918 H_2O.
II. 0,1293 g „ 0,2783 CO_2 „ 0,0772 H_2O.
III. 0,1641 g „ 0,1658 SO_4Ba.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{10}S_2O_6$	Gef. I	II	III
C	58,42	58,65	58,70	—
H	6,19	6,45	6,67	—
S	14,15	—	—	13,88
O	21,24	—	—	—

V. 5,6-Diacetoxyphenylen-o-sulfonylid.

Diese Verbindung hatte Hugo Schiff[1]) bereits im Jahre 1875 bei seinen Versuchen über die Sulfotanninsäure aufgefunden. Er ging dabei von der Pyrogallolsulfosäure aus, die er durch Einwirkung von „reiner Disulfurylsäure", also Pyroschwefelsäure, auf Pyrogallol bereitete. Es ist jedoch nicht nötig, rauchende Schwefelsäure zu verwenden. Man mischt äquimolekulare Mengen von Pyrogallol und reiner Schwefelsäure innig miteinander. Die gelbe Lösung erstarrt bald zu einem Krystallkuchen von Pyrogallolsulfosäure, die man ohne weitere Reinigung zur Bereitung der Sulfotanninsäure verwenden kann.

Sulfotanninsäure,

$$\left.\begin{matrix}HO[5]\\HO[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O\text{——}SO_2[2]\\[2]SO_3H\quad HO[1]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[5]OH\\[6]OH\end{matrix}\right.,$$

stellte H. Schiff durch Behandlung der Pyrogallolsulfosäure mit der 6—8fachen Menge Phosphoroxychlorid dar, es genügt aber schon die doppelte Menge. Es ist dann nicht nötig, wie H. Schiff vorschreibt, das überschüssige Phosphoroxychlorid mit Äther auszuziehen, sondern man kann das Reaktionsprodukt, das man nach allmählichem Steigern der Temperatur auf 100° nach 2—3stündigem Erhitzen erhält, ohne weiteres mit Eiswasser zersetzen. Nachdem alles gelöst ist, versetzt man, so lange noch eine Fällung eintritt, die Flüssigkeit mit konz. Salzsäure. Die Sulfotanninsäure fällt als weißer, flüssiger, sich bald zusammenballender Niederschlag aus. Durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser

[1]) Diese Annalen 178, 187 (1875).

Digitized by Google

und Ausfällen mit rauchender Salzsäure wird die Sulfotanninsäure von anhängender Phosphorsäure befreit.

5,6-Diacetoxyphenylen-o-sulfonylid,

$$\left.\begin{matrix}CH_3COO[5]\\CH_3COO[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O—SO_2[2]\\[2]SO_2—O[6]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]O.COCH_3\\[2]O.COCH_3\end{matrix}\right.$$

H. Schiff hatte die Sulfotanninsäure durch Eintragungen in ein Gemisch gleicher Volume Eisessig und Essigsäureanhydrid pentacetyliert. Bei der Einwirkung von reinem, nicht mit Eisessig verdünnten Essigsäureanhydrid erhielt er eine „flüssigkrystallinische Verbindung", deren Zusammensetzung einem Tetracetylderivat eines Anhydrids entspricht:

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}SO^2——O\\OAc\ \ AcO\\OAc\ \ AcO\\O——SO^2\end{matrix}\right\}C^6H^2 = C^{20}H^{16}S^2O^{14}.$$

(Ac = C^2H^3O)

Die Entstehung dieser Verbindung aus der Sulfotanninsäure bzw. der Tetracetylsulfotanninsäure befürwortet in der Tat die Sulfonylidformel, die wir durch Molekulargewichtsbestimmungen beweisen konnten.

Das 5,6-Diacetoxyphenylen-o-sulfonylid ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Beim Erhitzen auf 250° bräunt sich die Substanz, bei noch höherem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung des Geruches nach Essigsäure.

I. 0,2290 g gaben 0,3592 CO_2 nud 0,0716 H_2O.
II. 0,2180 g „ 0,3494 CO_2 „ 0,0661 H_2O.
III. 0,2535 g „ 0,2098 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{20}H_{16}S_2O_{14}$	Gef. I	II	III
C	44,12	43,58	43,95	—
H	2,94	3,49	3,41	—
S	11,76	—	—	11,37
O	41,18	—	—	—

Die Molekulargewichtsbestimmungen gaben für die Formel $C_{20}H_{16}S_2O_{14}$ sprechende Werte.

Digitized by Google

I. 0,4525 g, in 8,71 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,197°.

II. 0,3395 g, in 8,71 g Aceton gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,153°.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{20}H_{16}S_2O_{14}$	I	II
Mol.-Gew.	544	474,7	459,4

Über Naphthylensulfonylide,

mitbearbeitet von Frl. *Maria Maxim.*[1])

Die bei der Sulfonylidbildung der Phenol-o-sulfosäuren gemachten Erfahrungen ließen hoffen, aus der α[1]-Naphthol-β[2]-sulfosäure und der β[2]-Naphthol-α[1]-sulfosäure die entsprechenden Sulfonylide zu gewinnen. Allein es zeigte sich, daß das Chlorid der β-Naphthol-α-sulfosäure sowohl, als das Chlorid der acetylierten β-Naphthol-α-sulfosäure das Chlor in reaktionsträger Bindung enthielten. Diese beiden Chloride sollen zunächst beschrieben werden.

Derivate der β-Naphthol-α-sulfosäure.

Die Säure wird nach der Vorschrift von Rud. Nietzki und von Georg Tobias,[2]) der ihre Konstitution bewies, dargestellt.

2-Acetylnaphthol-1-sulfosaures Natrium,

$CH_3CO.O[2]C_{10}H_6[1]SO_3Na$,

erhält man durch 4stündiges Erhitzen des 2-naphthol-1-sulfosauren Natriums mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich, aus dem es in schwach rötlich gefärbten Nadeln krystallisiert. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

[1]) „Über Sulfonylide der Naphthalinreihe", Inaug.-Diss. von Maria Maxim, Bonn 1914.

[2]) D.R.P. 74688; vgl. Fortschritte der Teerfabrikation von P. Friedländer, Bd. III, 440. Dort ist auf die Abhandlung von Nietzki verwiesen, allein die Literaturangabe enthält einen Druckfehler; statt „(daselbst S. 505)" muß es heißen: „(daselbst S. 305)".

Digitized by Google

0,1436 g gaben 0,0366 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{12}H_9O_5SNa$	Gef.
Na	7,98	8,25

2-Acetylnaphthol-1-sulfonylchlorid, $C_2H_3O.O[2]C_{10}H_6[1]SO_2Cl$, Schmelzp. 115,5°, stellt man aus dem Natriumsalz durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform dar. Das in Chloroform lösliche Chlorid hinterbleibt beim Verdunsten der Chloroformlösung und wird aus Ligroin umkrystallisiert.

I. 0,2563 g gaben 0,4785 CO_2 und 0,0665 H_2O.
II. 0,1632 g „ 0,0796 AgCl.
III. 0,2102 g „ 0,1765 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{12}H_9ClSO_4$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	50,60	50,91	—	—
H	3,19	2,90	—	—
Cl	12,46	—	12,07	—
S	11,27	—	—	11,53
O	22,48	—	—	—

Es gelang nicht, aus dem 2-Acetylnaphthol-1-sulfochlorid mit Pyridin das entsprechende Sulfonylid zu erhalten.

2-Naphthol-1-sulfonylchlorid, $HO[2]C_{10}H_6[1]SO_2Cl$, läßt sich durch 10 Minuten langes Erwärmen des 2-Acetylnaphthol-1-sulfonylchlorides mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade leicht gewinnen. Zunächst scheiden sich gelbe ölige Tropfen auf der Flüssigkeit ab, die sich schließlich auflösen. Aus dieser Lösung wird durch Einleiten von Kohlensäure das 2-Naphthol-1-sulfonylchlorid in weißen Nadeln ausgefällt, die, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 124° schmolzen. In Äther, Benzol und Chloroform löst sich das Chlorid leicht, gegen Wasser ist es beständig und geht erst durch Kochen mit Alkalilaugen in die entsprechenden Alkalisalze über.

I. 0,1945 g gaben 0,3538 CO_2 und 0,0535 H_2O.
II. 0,2153 g „ 0,1266 AgCl.
III. 0,2138 g „ 0,2072 SO_4Ba.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_7ClSO_3$	Gef. I	II	III
C	49,47	49,61	—	—
H	2,91	3,08	—	—
Cl	14,61	—	14,55	—
S	13,22	—	—	13,31
O	19,79	—	—	—

Aus dem 2-Naphthol-1-sulfonylchlorid wollte es ebensowenig wie aus seiner Acetylverbindung gelingen, das entsprechende Sulfonylid zu gewinnen, was mit der Reaktionsträgheit des Chlors in diesen Chloriden zusammenhängen mag.

1-Naphthylen-2-sulfonylid.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Sulfonylides ist die 1-Naphthol-2-sulfosäure, die man leicht nach der von P. Friedländer und R. Taussig[1]) ausgearbeiteten Vorschrift bereitet, ebenso ihr mit $^1/_2$ aq krystallisierendes Kaliumsalz. Das Kaliumsalz wird acetyliert und in das 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid übergeführt. Zur Kennzeichnung der 1-Acetylnaphthol-2-sulfosäure dienen das Amid, Anilid und p-Toluidid, Verbindungen, die aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniak, Anilin und p-Toluidin entstehen. Im Anschluß an diese Verbindungen wird das 1-Naphthylen-2-sulfonylid selbst beschrieben.

1-Acetylnaphthol-2-sulfosaures Kalium,
$CH_3.COO[1]C_{10}H_6[2]SO_3K$,

entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem 1-naphtholsulfosauren Kalium (75 g) mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (80 g) und Zusatz von gepulvertem geschmolzenen Natriumacetat (10 g), während 4 Stunden auf dem Wasserbad. Nach einiger Zeit tritt Lösung ein, und dann scheidet sich allmählich eine weiße krystallinische Masse ab, deren Menge beim Erkalten rasch zunimmt. Man verdünnt den Kolbeninhalt mit kalt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1456 (1897).

Digitized by Google

gesättigter Natriumacetatlösung, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser und aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0,2563 g gaben 0,0636 SO_4K_2.

	Ber. für $C_{12}H_9O_5SK$	Gef.
K	12,82	12,98

1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid,

$CH_3COO[1]C_{10}H_6[2]SO_2Cl$, Schmelzp. 87,5°,

bildet sich durch längeres Erhitzen einer Mischung von 1-acetylnaphthol-2-sulfosaurem Kalium (100 g) mit Phosphorpentachlorid (85 g) und Chloroform (200 g) auf dem Wasserbad. Das Filtrat gibt nach dem Abdestillieren von Chloroform das rohe Sulfonylchlorid. Der Rückstand, von neuem mit Phosphorpentachlorid und Chloroform gekocht, gibt noch eine weitere Menge Chlorid. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man das 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid rein als weißes, krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

I. 0,2915 g gaben 0,5325 CO_2 und 0,0768 H_2O.
II. 0,1532 g „ 0,0802 AgCl.
III. 0,1085 g „ 0,0919 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{12}H_9ClSO_4$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	50,60	49,82	—	—
H	3,19	2,94	—	—
Cl	12,46	—	12,95	—
S	11,27	—	—	11,63
O	22,48	—	—	—

1-Acetylnaphthol-2-sulfamid, $CH_3COO[1]C_{10}H_6[2]SO_2NH_2$, scheidet sich als gelber voluminöser Niederschlag neben Chlorammonium ab beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorides. Der abfiltrierte Niederschlag wird zur Entfernung des Ammoniumchlorides mit Eiswasser gewaschen und der

Digitized by Google

Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Sulfamid bildet gelbe derbe Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen.

0,1842 g gaben 7,47 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}SNO_4$	Gef.
N	5,28	4,97

1-Acetylnaphthol-2-sulfanilid,
$CH_3COO[1]C_{10}H_6[2]SO_2NHC_6H_5$,

wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid (10 g) in Benzol (100 ccm) unter Kühlung eine Lösung von Anilin (6,6 g) in Benzol (50 ccm) tropfen läßt. Aus der vom Anilinchlorhydrat abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Benzols das Sulfanilid in würfelförmigen Krystallen aus, die sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt das Anilid bei 157,5°.

0,2460 g gaben 7,78 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}SNO_4$	Gef.
N	4,11	3,77

1-Acetylnaphthol-2-sulfonyl-p-toluidid,
$CH_3COO[1]C_{10}H_6[2]SO_2NH[4]C_6H_4[1]CH_3$,

wird wie das Anilid dargestellt und schmilzt bei 135,5°.

0,2351 g gaben 6,85 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}SNO_4$	Gef.
N	3,94	3,47

1-Naphthylen-2-sulfonylid,

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]O—SO_2[2]\\ [2]SO_2—O[1]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6,$$

kann man vom 1-naphthol-2-sulfosauren Kalium oder vom 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid ausgehend darstellen.

a) Gut getrocknetes, gepulvertes 1-naphthol-2-sulfosaures Kalium (50 g) vermischt man mit einer Lösung von Pyridin (20 g) in Chloroform (100 ccm). In dieses Gemisch läßt man unter Abkühlung und Umrühren Phosphoroxychlorid (30 g) eintropfen. Das Umrühren

Digitized by Google

setzt man mehrere Stunden fort, destilliert alsdann das Chloroform und das überschüssige Phosphoroxychlorid ab, und wäscht den Rückstand nacheinander mit heißem Pyridin, Alkohol und Wasser aus. Das auf dem Filter zurückbleibende weiße Reaktionsprodukt gab, bei 100° getrocknet, auf die Formel des Naphthylensulfonylids stimmende Werte.

b) 1-Acetylnaphthol-2-sulfonylchlorid wird mit 5 Gewichtsteilen reinem Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Nach zweitägigem Stehen hat sich allmählich das Sulfonylid als weißer, fein krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und mit heißem Pyridin und Alkohol ausgewaschen wird.

Das 1-Naphthylen-2-sulfonylid ist in Wasser, sowie den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in siedendem Nitrobenzol oder Phenol. Beim Erhitzen über 300° zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Kalilauge verwandelt es beim Erhitzen auf 120° im geschlossenen Rohr in 1-naphthol-2-sulfosaures Kalium.

Die Analysen I und II sind mit nach Methode a), die Analyse III ist mit nach Methode b) dargestelltem 1-Naphthylen-2-sulfonylid ausgeführt.

I. 0,2531 g gaben 0,5410 CO_2 und 0,0720 H_2O.
II. 0,1773 g „ 0,3788 CO_2 „ 0,0492 H_2O.
III. 0,3808 g „ 0,8117 CO_2 „ 0,1041 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}S_2O_6$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	58,22	58,27	58,27	58,13
H	2,93	3,16	3,10	3,06
S	9,71	—	—	—
O	29,13	—	—	—

2-Naphthylen-3-sulfonylid-1,6,7-hexasulfosäure.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer Naphthalinverbindung, die der von Raschig aus o-Kresoldisulfosäure gewonnenen Sulfonyliddisulfosäure entspricht,

Digitized by Google

schien die von O. Drossel und R. Kothe[1]) entdeckte 2-Naphthol-1,3,6,7-tetrasulfosäure besonders geeignet. Erhitzt man 2-naphthol-1-sulfosaures Natrium mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40 Proz. Anhydridgehalt 8 Stunden lang auf 120—130° im Ölbad, so erhält man die 2-Naphthol-1,3,6,7-tetrasulfosäure. Wie O. Drossel und R. Kothe angeben, fluoresciert die alkalische Lösung dieser Säure stark bläulich grün. Erhitzt man dagegen das 2-naphthol-1-sulfosaure Natrium mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40 Proz. Anhydridgehalt zwei Tage lang auf 120—130°, so scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung weiße, nadelförmige Krystalle ab. Die auf einem Asbestfilter gesammelten Krystalle zerfließen leicht und färben sich beim Stehen an der Luft braun. Selbst im Vakuum über Schwefelsäure ließen sie sich nicht völlig trocknen, so daß von einer Analyse abgesehen wurde. Es wurde daher das Natriumsalz bereitet, das sich aus seiner wäßrigen Lösung beim Versetzen mit Alkohol in farblosen prismatischen Nadeln abscheidet. Eine wäßrige alkalische Lösung des Salzes fluoresciert schwach grün, gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und mit Diazobenzolchlorid keinen Farbstoff. Durch Kochen mit Natronlauge wird die Fluorescenz intensiver und schlägt ins Bläuliche um, indem offenbar das Natriumsalz der 2-Naphthol-1,3,6,7-tetrasulfosäure entsteht. Die Analyse des bei 150° getrockneten Natriumsalzes gab einen Wert für Natrium, der auf die Formel des Natriumsalzes einer Naphthylensulfonylidhexasulfosäure stimmte.

0,1163 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0496 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{20}H_6S_6Na_6O_{24}$	Gef.
Na	13,47	13,81

Was die Konstitution dieser Naphthylensulfonylidhexasulfosäure betrifft, so wird wohl die Sulfonylidbildung zwischen dem 2-Naphtholhydroxyl und dem 3-Sulfoxyl

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1208 (1894).

Digitized by Google

stattgefunden haben, da die 2-Naphthol-1-sulfosäure kein Sulfonylid bilden zu können scheint.

Anhang.

Über aliphatische Sulfonylide habe ich in der Fachliteratur keine Angaben finden können und in Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Hodenius daher versucht, das Diäthylensulfonylid aus Acetylisäthionsäurechlorid durch Abspaltung von Acetylchlorid darzustellen nach dem Schema:

$$2\left|\begin{matrix}CH_2OCO.CH_3\\ CH_2SO_2Cl\end{matrix}\right. \xrightarrow{-2CH_3COCl} \left|\begin{matrix}CH_2—O—SO_2—CH_2\\ CH_2—SO_2—O—CH_2\end{matrix}\right|.$$

Wir haben jedoch diese Reaktion nicht verwirklichen können. Ich teile im nachfolgenden unsere Beobachtungen über das noch nicht beschriebene Acetylisäthionsäurechlorid mit.

Das Kaliumsalz der Acetylisäthionsäure bereiteten wir nach der Vorschrift von Elmer P. Kohler[1]) und erwärmten 15 g dieses Salzes mit 17 g Phosphorpentachlorid einige Stunden auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird mit trocknem Äther oder trocknem Tetrachlormethan ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, eine schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit, unter stark vermindertem Druck fraktioniert, wodurch folgende Fraktionen erhalten wurden:

Fraktion I Kp_{16} 87—100°.
„ II Kp_{16} 100—120°.
„ III Kp_{16} 120—138°.

Die Fraktion II bestand nur aus wenigen Tropfen Die Fraktion I ging unter 14 mm Druck hauptsächlich bei 87—89° über und bestand aus Kolbes „Chloräthylschwefelsäurechlorid“[2]) oder Chloräthylsulfonylchlorid

[1]) Am. chem. Journ. 20, 683 (1898).
[2]) Diese Annalen 122, 44 (1862).

Digitized by Google

$Cl.CH_2.CH_2.SO_2Cl$, das unter gewöhnlichem Druck bei 200° siedet und, nacheinander erst mit Wasser, dann mit Ammoniak behandelt, in Taurin übergeht. Fraktion III ging nach zweimaligem Rektifizieren unter 14 mm Druck bei 130—132° über und war das gesuchte Chlorid.

Acetisäthionsäurechlorid, $CH_3CO.O.CH_2.CH_2.SO_2Cl$, Kp_{14} 130—132°, bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die nicht den scharfen Geruch des Chloräthylsulfonylchlorides besitzt. Die Analysen, von denen Herr Dr. Paul Hunger die Nr. I und III, Herr Dr. Ludwig Hodenius die Nr. II und IV ausführte, gaben auf obige Formel stimmende Werte:

I. 0,1564 g gaben 0,1464 CO_2 und 0,0545 H_2O.
II. 0,1310 g „ 0,1251 CO_2 „ 0,0482 H_2O.
III. 0,2420 g „ 0,1936 AgCl „ 0,2700 SO_4Ba.
IV. 0,2315 g „ 0,1806 AgCl „ 0,2973 SO_4Ba.

	Ber. für $C_4H_7ClSO_4$	Gef. I	II	III	IV
C	25,73	25,53	26,04	—	—
H	3,75	4,15	4,12	—	—
Cl	19,04	—	—	19,80	19,29
S	17,16	—	—	15,32	17,63
O	34,32	—	—	—	—

Es gelang weder mit Ammoniak noch mit Diäthylamin aus dem Acetylisäthionsäurechlorid das Diäthylensulfonylid zu gewinnen. Auch scheiterten Versuche, das Sulfonylid aus Isäthionsäure selbst mit Phosphorpentoxyd oder Phosphoroxychlorid zu bereiten, womit übrigens keineswegs alle Versuchsmöglichkeiten erschöpft sind.

Digitized by Google

Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung;

Erste Mitteilung: Gesättigte iso- und heterocyclische Verbindungen, ungesättigte isocyclische Körper, ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution des Benzols.

von *K. v. Auwers.*

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingelaufen am 20. Februar 1917.)

Bei seinen grundlegenden Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischen Eigenschaften organischer Verbindungen hat sich Brühl auch wiederholt mit der Frage beschäftigt, wieweit die *Ringbildung* auf das *spektrochemische Verhalten* dieser Körper einen Einfluß auszuüben vermöge.[1]) Im allgemeinen neigte er dazu, eine optische Wirkung des Ringschlusses zu verneinen, und gerade durch die starke, von Einseitigkeit mitunter nicht freie Betonung dieser Ansicht gelang es ihm zuerst, die Spektrochemie als Hilfsmittel strukturchemischer Forschung einzuführen. Denn die seit Jahrzehnten anerkannte Verwertbarkeit der Refraktometrie zur Feststellung des Sättigungsgrades von Terpenen und deren Derivaten beruht bekanntlich auf jenem Grundsatze.

Wir wissen heute, daß der von Brühl vertretene Standpunkt sich nicht unbedingt festhalten läßt, und Brühl selber hat in den letzten Jahren seines Lebens eine Reihe Ausnahmen von seiner Regel anerkannt. Doch wirkt auch heute noch seine ursprüngliche Ansicht insofern nach, als man im allgemeinen jeden zutage treten-

[1] Einzelheiten und Literaturnachweise finden sich in der „Spektrochemie organischer Verbindungen" von F. Eisenlohr (1912).

Digitized by Google

den spektrochemischen Einfluß einer Ringbildung als eine Ausnahmeerscheinung anzusehen pflegt.

Untersuchungen über das spektrochemische Verhalten bicyclischer aromatischer Verbindungen im Verein mit Beobachtungen in anderen Körpergruppen, die zum Teil von anderen Autoren, zum Teil bei eigenen Arbeiten gemacht wurden, gaben mir Anlaß, jene Frage einer erneuten Prüfung zu unterziehen, wobei sich ein in mancher Hinsicht von dem früheren abweichendes Bild ergab. Im folgenden sollen die Verhältnisse bei den *isocyclischen* und den *gesättigten heterocyclischen* Verbindungen in ihren wesentlichen Zügen dargelegt werden, während die *ungesättigten heterocyclischen* Substanzen erst später nach Abschluß der begonnenen Versuchsreihen besprochen werden sollen. Eine erschöpfende Behandlung des Gegenstandes ist weder beabsichtigt, noch im Rahmen dieser Zeitschrift möglich.

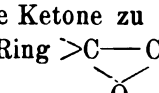
Als Brühl den Satz aufstellte, daß der Ringschluß, sofern durch ihn keine Änderung des Sättigungszustandes hervorgerufen werde, ohne Einfluß auf das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen sei, stützte er sich auf ein Material von recht ungleichartiger und zum Teil zweifelhafter Beschaffenheit, aus dem man jetzt eher den umgekehrten Schluß ziehen würde. Denn neben dem Dichlortrimethylen, dem Epichlorhydrin, einigen Polymerisationsprodukten aliphatischer Substanzen und den damals noch wenig erforschten Terpenen, waren es hauptsächlich die Benzolderivate, die für die Richtigkeit seiner Ansicht zu sprechen schienen. In Wirklichkeit ist aber gerade bei den aromatischen Körpern der Ringschluß von besonderer spektrochemischer Bedeutung, wie Brühl selber später gezeigt hat, zu jener Zeit aber noch nicht erkennen konnte. Es ist nicht ohne Reiz, daß somit die Spektrochemie ihr rasches Aufblühen zum guten Teil einem glücklichen Irrtum verdankt. Als dieser aufgeklärt wurde, hatte die neue Forschungsmethode auf dem Gebiet der hydroaromatischen Verbindungen bereits

Digitized by Google

so treffliche Dienste geleistet, daß sie zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden war.

Gesättigte Verbindungen.

Soweit es sich um *gesättigte* Ringsysteme handelt, ist Brühls Voraussicht durch die späteren Forschungen in weitem Umfange bestätigt worden, denn Verbindungen, deren Moleküle einen oder mehrere Ringe ohne Doppelbindungen irgendwelcher Art enthalten, sind in der Regel optisch vollkommen normal; auch besteht in dieser Hinsicht zwischen isocyclischen und heterocyclischen Substanzen kein Unterschied. Nur wo *Spannungen* im Ring anzunehmen sind, finden sich, entgegen Brühls ursprünglicher Annahme, optische Anomalien, deren Grad im Verhältnis zu der vorhandenen Spannung steht. So weisen bekanntlich die *Trimethylenderivate*, soweit nicht durch Konjugationen höhere Exaltationen bedingt sind, ein mittleres Inkrement des molekularen Brechungsvermögens von + 0,7 und eine Erhöhung der Molekulardispersion von etwa + 10 Proz. auf. Ebenso steigert der *Vierring* regelmäßig die Molrefraktion, jedoch nur um etwa + 0,45. Auch scheinen umgekehrt sieben- und mehrgliederige Ringsysteme im Einklang mit theoretischen Überlegungen geringe Depressionen der spektrochemischen Konstanten zu bewirken, doch bedarf dieser Punkt noch weiterer experimenteller Prüfung.

Der Satz, daß Spannungen in einem Ringsystem optische Anomalien hervorrufen, gilt übrigens nicht uneingeschränkt. Eine Ausnahme bilden z. B. das *Äthylenoxyd* und seine Derivate. Bekanntlich wird der Ring des Äthylenoxyds mit größter Leichtigkeit gesprengt, und ebenso verhalten sich seine Homologen. Daraus, sowie aus der Neigung der Alkylenoxyde, sich durch Umlagerung in acyclische Ketone zu verwandeln, darf man schließen, daß in dem Ring  starke Spannungen herrschen,

und man sollte daher bei diesen Körpern ähnliche spektro-

Digitized by Google

chemische Exaltationen wie bei den Trimethylenderivaten erwarten.

Nun hat aber bereits Brühl[1]) nachgewiesen, daß das *Epichlorhydrin*, $CH_2Cl.CH.CH_2$ (O), optisch normal ist, und eine Nachprüfung hat seine Beobachtungen völlig bestätigt, wie die folgenden beiden Zahlenreihen beweisen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Brühl	+ 0,22	+ 0,22	+ 3 %	± 0 %
Auwers	+ 0,18	+ 0,17	+ 3 %	+ 2 %

Für den Stammkörper, das *Äthylenoxyd* selber, liegen Bestimmungen von Perkin sen.[2]) vor, nach denen diese Verbindung sich gleichfalls wie ein spannungsfreier acyclischer Körper optisch normal verhält. Auch in diesem Falle wurden durch Kontrollversuche die Ergebnisse der früheren Beobachtungen gestützt:

		$E\dot{M}_\alpha$	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
Perkin		*+ 0,08*	*+ 0,07*	*+ 0,01*	*± 0,00*
Auwers	I.	*+ 0,13*	*+ 0,13*	*+ 0,01*	*+ 0,02*
	II.	*+ 0,04*	*+ 0,04*	*+ 0,01*	*+ 0,01*[3])

Mitunter wird ein spektrochemischer Einfluß an sich optisch wirkungsloser Atomgruppen dann bemerkbar, wenn diese mit Doppelbindungen zu einer Art von konjugiertem System zusammentreten. Aus diesem Grunde wurden der *Methyl-* und der *Äthylester* der *β-Phenyl-methylglycidsäure* untersucht, da in diesen Verbindungen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 660 ff. (1891).

[2]) Journ. chem. soc. **63**, 489 (1893).

[3]) Ich gebe hier ausnahmsweise die Exaltationen der *molekularen*, nicht der *spezifischen* Refraktion und Dispersion, da die theoretischen Werte bei dieser Substanz mit niedrigem Molekulargewicht sehr klein sind, und demzufolge jede unvermeidliche Abweichung von ihnen unverhältnismäßig groß erscheint. So bedeutet das geringe Mehr von +0,01 der gefundenen Moldispersion 7 % bzw. 4 % der theoretischen Beträge, was natürlich falsche Vorstellungen erweckt.

Digitized by Google

von der Formel $C_6H_5—C(CH_3)—CH—CO_2R$ (O) der dreigliederige Ring einmal mit einer Doppelbindung des Benzols und außerdem mit der Doppelbindung des Carbonyls konjugiert ist. Im Mittel wurden folgende Exaltationen festgestellt:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 0,44	+ 0,46	+ 15 %	+ 16 %

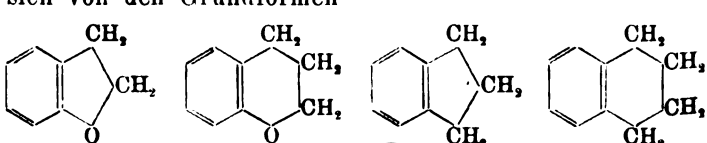
Die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen stimmen vollkommen mit denen überein, die für gewöhnliche Benzolderivate typisch sind. Die Exaltationen der Refraktion sind ein wenig höher, als man sie in der Regel bei *Mono*derivaten des Benzols findet. Von einem *wesentlichen* Einfluß des Dreiringes kann somit nicht die Rede sein, obwohl er in diesen Verbindungen doppelt konjugiert erscheint.

Es ist danach kaum zu bezweifeln, daß allgemein Äthylenoxyde, sofern sie nicht exaltierende Substituenten enthalten, optisch normale Verbindungen sein werden, daß also die Dreiringe des Trimethylens und des Dimethylenoxyds spektrochemisch nicht gleichwertig sind.

Gemischte Verbindungen.

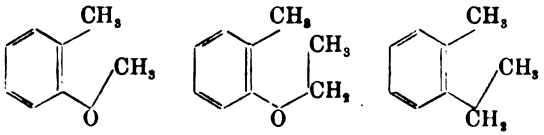
Das bisher Gesagte bezieht sich auf *monocyclische* Substanzen. Ob auch in *gemischten bicyclischen Systemen*, d. h. in solchen, in denen *gesättigte* und *ungesättigte* Ringe miteinander verschweißt sind, die Ringform des *gesättigten* Teiles in der Regel optisch bedeutungslos ist, bildet eine Frage für sich, die sich auf Grund der spärlichen Angaben in der Literatur nicht mit Sicherheit entscheiden ließ.

Ich habe daher eine Reihe von Verbindungen, die sich von den Grundformen



Digitized by Google

ableiten, optisch untersucht und mit den analog gebauten *ortho*-Derivaten des Benzols

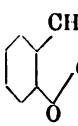


verglichen.

Am genauesten konnte der Vergleich von *Cumaranen* mit entsprechenden *Phenoläthern* durchgeführt werden, da mir die Herren Claisen und Stoermer, denen ich hierfür verbindlichst danke, eine größere Zahl substituierter Cumarane in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung stellten, und die zugehörigen Phenoläther unschwer in gleicher Reinheit hergestellt werden konnten.

Der Vergleich zwischen *Chromanen* und *Phenoläthern* beschränkt sich auf zwei Paare, und auch von den *Kohlenwasserstoffen* sind vorläufig nur vereinzelte untersucht worden, doch genügt das in der folgenden Tabelle I zusammengestellte Material, um sich ein zutreffendes Bild von den Verhältnissen zu machen.

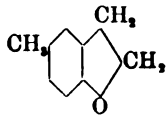
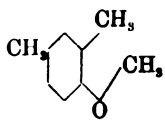
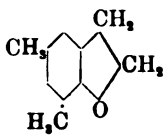
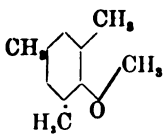
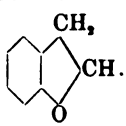
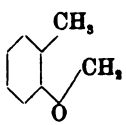
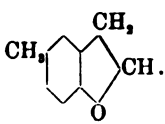
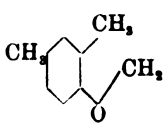
Tabelle I.[1])

Nr.	Formel	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	A. *Cumarane und Phenoläther.*							
		189,5°	1,074	1,573	+0,33	+0,35	+ 23 %	+ 25 %
		171	0,981	1,517	+0,34	+0,34	+ 21	+ 24

[1]) Zahlen ohne Literaturangaben sind aus dem im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Material berechnet. Diese Bemerkung gilt auch für die folgenden Tabellen.

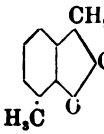
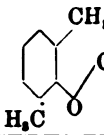
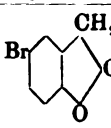
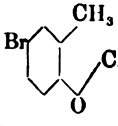
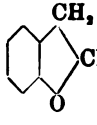
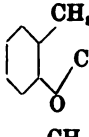
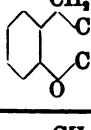
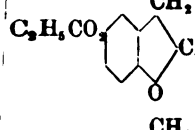
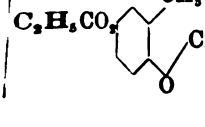
Digitized by Google

Fortsetzung der Tabelle.

Nr.	Formel	Sdp.	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
3		210,5°	1,045	1,540	+0,43	+0,47	+ 28 %	+ 30 %
4		191	0,963	1,514	+0,49	+0,51	+ 25	+ 26
5		213°	1,026	1,535	+0,47	+0,52	+ 29 %	+ 32 %
6		203	0,948	1,503	+0,22	+0,23	+ 19	+ 20
7		198°	1,031	1,531	+0,43	+0,45	+ 26 %	+ 27 %
8		184,5	0,954	1,505	+0,34	+0,35	+ 22	+ 23
9		219°	1,009	1,525	+0,47	+0,49	+ 27 %	+31 %
10		202,5	0,943	1,504	+0,43	+0,44	+ 24	+ 26

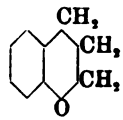
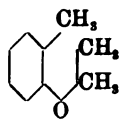
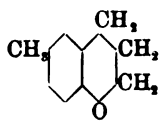
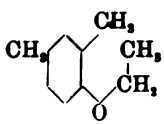
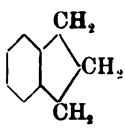
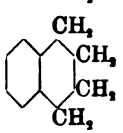
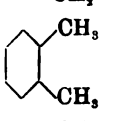
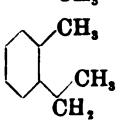
Digitized by Google

Fortsetzung der Tabelle.

Nr.	Formel	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	E Σ_a	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_a$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
11		211°	1,009	1,527	+0,54	+0,57	+ 27 %	+ 29 %
12		196	0,942	1,494	+0,15	+0,14	+ 16	+ 16
13		261,5°	1,451	1,570	+0,37	+0,40	+ 30 %	+ 30 %
14		239	1,348	1,545	+0,38	+0,39	+ 24	+ 25
15		273°	1,148	1,524	+0,26	+0,27	+ 18 %	+ 18 %
16		263	1,078	1,503	+0,25	+0,25	+ 16	+ 17
17		143 (12″)	1,084	1,512	+0,26	+0,28	+ 17	+ 20
18		167,5° (15″)	1,112	1,534	+1,08	+1,16	+ 60 %	+ 63 %
9		275	1,057	1,517	+1,00	+1,05	+ 51	+ 54

Digitized by Google

Fortsetzung der Tabelle.

Nr.	Forme	Sdp.	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	B. *Chromane und Phenoläther.*							
1		214,5°	1,064	1,548	+0,26	+0,28	+ 22 %	+ 23 %
2		184,5	0,954	1,505	+0,34	+0,35	+ 22	+ 23
3		235°	1,032	1,540	+0,44	+0,48	+ 26 %	+ 27 %
4		202,5	0,943	1,504	+0,43	+0,44	+ 24	+ 26
	C. *Kohlenwasserstoffe.*							
1		178°	0,960	1,538	+0,37	+0,40	+ 15 %	+ 15 %[1]
2		205	0,971	1,544	+0,23	+0,25	+ 16	+ 17
3		142	0,880	1,506	+0,20	+0,19	+ 12	+ 14 [2]
4		162	0,882	1,503	+0,06	+0,05	+ 12 %	+ 13

[1]) Mittelwerte aus fast übereinstimmenden Beobachtungen von Perkin sen. (Journ. chem. soc. **69**, 1229 [1896]) und F. Eisenlohr (unveröffentlicht).

[2]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 303 (1892).

Digitized by Google

Die Betrachtung der Tabelle lehrt, daß mit dem Zusammenschluß der beiden Seitenketten zu einem gesättigten[1]) Ring *keine wesentliche Änderung* des spektrochemischen Charakters verbunden ist, denn im allgemeinen unterscheiden sich die spezifischen Exaltationen der zusammengehörigen Verbindungen wenig oder gar nicht voneinander. Kleine Abweichungen von dieser Regel kommen allerdings in bestimmten Fällen vor. So findet man, daß unter den Phenoläthern diejenigen, bei denen die Gruppe OR zwischen zwei Substituenten steht, durch niedrigere Exaltationen ausgezeichnet sind[2]), diese Besonderheit aber bei der Umwandlung in die bicyclischen Körper verschwindet (Nr. 5 u. 6; 11 u. 12). Ebenso hat von den beiden Substanzen mit einer „aktiven" Konjugation (Nr. 18 u. 19) die bicyclische Verbindung etwas größere Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens. Auch bei den mono- und bicyclischen Kohlenwasserstoffen scheinen ähnliche kleine Unterschiede zu bestehen, doch muß hier das Material noch vermehrt werden, ehe man sichere Schlüsse ziehen kann.

Die weitgehende Übereinstimmung der spezifischen Refraktion und Dispersion der mono- und bicyclischen Verbindungen erscheint bemerkenswert, wenn man dagegen hält, wie stark sich die Konstanten, aus denen jene spektrochemischen Größen abgeleitet werden, nämlich *Dichte* und *Brechungsindex*, mit dem Übergang von dem einen zum anderen System ändern. Beide Größen sind ausnahmslos bei den bicyclischen Substanzen höher, und namentlich die Zunahme der Dichte ist größer, als

---

[1]) Man darf diesen Ausdruck gebrauchen trotz der Möglichkeit, daß eine der Doppelbindungen des Benzolkerns dauernd oder vorübergehend gleichzeitig dem zweiten Ringsystem angehört, da diese Doppelbindung mit den anderen zusammengehört und den Charakter des zweiten Ringes weder chemisch noch physikalisch merklich zu beeinflussen vermag.

[2]) Weiteres Material hierfür soll bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden.

Digitized by Google

es in der Regel dem Verlust von zwei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen entspricht.

Daß auch die *Siedepunkte* mit der Bildung des zweiten Ringes stark ansteigen, zeigt schon ein flüchtiger Blick auf die Tabelle.

Nach den mitgeteilten Beispielen ist anzunehmen, daß auch bei anderen polycyclischen Verbindungen, deren Moleküle aus gesättigten und ungesättigten Ringen bestehen, dem gesättigten Teil kein besonderer optischer Einfluß zukommen wird. Für polycyclische Gebilde, die sich nur aus gesättigten Ringen zusammensetzen, ist längst festgestellt, daß sie optisch normal sind. So sind denn nach den bisherigen Beobachtungen tatsächlich die Tri- und Tetramethylenderivate die einzigen cyclischen Verbindungen, in denen ein gesättigter Ring die Ursache von nennenswerten spektrochemischen Anomalien bildet.

Einfach ungesättigte Verbindungen.

Wesentlich anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den *ungesättigten* Ringsystemen.

Bei den *einfach* ungesättigten Körpern sind allerdings die Unterschiede nur gering, so daß sie nur bei genauer Beobachtung und Vergleichung hervortreten.

Ich stelle im folgenden zunächst die $E\Sigma$-Werte für eine Reihe von *Olefinen* zusammen, wie sie sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben über Dichte und Brechungsindices mit den neuen Atomrefraktionen und den genauen Molekulargewichten berechnen.

Aus dem nebenstehenden Beobachtungsmaterial läßt sich entnehmen, daß allem Anschein nach Olefine von beliebiger Struktur spektrochemisch normal sind, d. h. diejenigen Molrefraktionen und -dispersionen besitzen, die sich für die in der Tabelle verzeichneten Formeln berechnen. Weder die Lage der Doppelbindung, noch stärkere oder geringere Verzweigung der Kette üben einen erkennbaren Einfluß aus. Allerdings ist die Einheitlichkeit einiger Präparate zweifelhaft; auch mögen

Digitized by Google

Tabelle II. Olefine.

Nr.	Formel	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20} [1]	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
1	$CH_3.C(CH_3):CH.CH_3$	35°	0,649	1,377	+0,03	+0,01	± 0%	− 1% [2]
		37	0,664	1,387	+0,01	+0,01	+2	+4 [3]
		38	0,662	1,385*	+0,14	—	+4	+5 [4]
2 [5]	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$	67°	0,685	1,367	+0,13	+0,17	+2%	— [6]
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$	—	0,682	1,394*	+0,20	—	+3	+3% [7]
3	$CH_3.CH(CH_3).CH:CH.CH_3$	58°	0,671	1,388	—	+0,20	—	— [8]
4	$CH_3.C(CH_3)=C(CH_3).CH_3$	70,5°	0,698	1,406	—	+0,13	—	— [9]
5	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$	92°	0,703	1,404	—	+0,02	—	— [10]
6 [5]	$CH_3.(CH_2)_5.CH:CH_2$	122,5°	0,722	1,414	+0,11	+0,07	± 0%	+1% [11]
	$CH_3.(CH_2)_4.CH:CH.CH_3$	—	0,720	1,411*	+0,20	—	± 0	+2 [12]

[1]) Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind Werte von n_α^{20}.

[2]) Brühl, diese Annalen **200**, 181 (1880). — Mittelwerte aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen an zwei Präparaten.

[3]) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 291 (1892).

[4]) Eykman, Chem. Weekbl. **3**, 714 (1906).

[5]) Die untersuchten Präparate waren vermutlich Gemische der beiden Isomeren.

[6]) Landolt u. Jahn, a. a. O.

[7]) Eykman, a. a. O., S. 707.

[8]) Gorski, Zentralbl. **1911**, I, 636.

[9]) Kishner, Zentralbl. **1912**, I, 2026.

[10]) Zelinsky u. Przewalski, Zentralbl. **1908**, II, 1855.

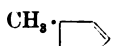
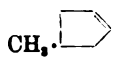
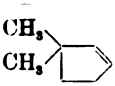
[11]) Landolt u. Jahn, a. a. O.

[12]) Eykman, a. a. O., S. 714.

Digitized by Google

einzelne Beobachtungen nicht unbedingt zuverlässig sein. Aber nach der Gesamtheit der vorliegenden Daten ist nicht anzunehmen, daß eine Nachprüfung an besonders ausgewählten Verbindungen zu einem anderen Ergebnis führen würde. Auch ist dabei zu bemerken, daß die Darstellung von Olefinen bestimmter Struktur in völlig reinem Zustande im allgemeinen kaum weniger schwierig ist als die gleiche Aufgabe bei cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, da auch bei einfachen Reaktionen in zahlreichen Fällen Verschiebungen von Doppelbindungen nachgewiesen worden sind.

Tabelle III. Cyclopentene.

Nr.		Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20} [1]	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma$
1		44,5°	0,771	1,418	—	−0,54	—	—[2]
		44,5	0,773	1,421	—	−0,48	—	—[3]
2		69°	0,765	1,418	—	−0,01	—	—[4]
3		72°	0,772	1,427	—	+0,06	—	—[4]
4		108°	0,796	1,443	—	+0,12	—	—[5]
5		78°	0,758	1,419	—	+0,16	—	—[6]

[1]) Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind Werte von n_α^{20}.

[2]) Harries und Tank, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1703 (1908).

[3]) Filipow, Centralbl. **1915**, I, 1058.

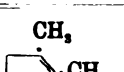
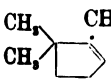
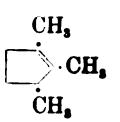
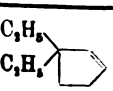
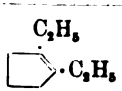
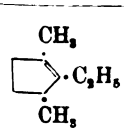
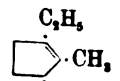
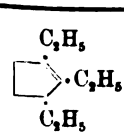
[4]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2491 (1902).

[5]) Wallach, diese Annalen **365**, 276 (1909).

[6]) Kishner, Centralbl. **1908**, II, 1860.

Digitized by Google

Fortsetzung der Tabelle.

Nr.		Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20} [1]	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
6		103°	0,794	1,442	—	+0,13	—	— [2]
7		108°	0,782	1,431*	+0,11	—	±0 %	+1 % [3]
8		119°	0,796	1,442*	+0,31	—	+8 %	+7 % [3]
9		144°	0,808	1,446	—	−0,19	—	— [4]
10		151,5°	0,812	1,452	—	+0,10	—	— [4]
11		140°	0,803	1,447*	+0,22	—	+5 %	+5 % [5]
12		164°	0,811	1,450*	+0,14	—	+5 %	+4 % [5]
13		181,5°	0,814	1,451*	+0,11	—	+5 %	+4 % [5]

[1]) Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind Werte von n_α^{20}.

[2]) Kishner, a. a. O., S. 1343.

[3]) Perkin sen., Journ. chem. soc. **89**, 34 (1906).

[4]) Kishner, Centralbl. 1912, I, 1002.

[5]) Hoving, Tabl. annuelles II, 151 (1911).

Digitized by Google

Wie die Dinge bei den *Cyclohexenen* liegen, ist kürzlich dargelegt worden.[1]) Es ergab sich, daß die Stammsubstanz, das *Tetrahydrobenzol*, eine ausgesprochene *Depression* der molekularen und spezifischen Refraktion besitzt, die bei den Homologen je nach Zahl und Lage der Seitenketten abgeschwächt oder zum Verschwinden gebracht oder gar in das Gegenteil, eine Exaltation, verwandelt wird.

Zum Beweis dafür, daß diese Verhältnisse nicht etwa nur bei ungesättigten Verbindungen mit einem *Sechsring* bestehen, sondern in ähnlicher Weise auch in anderen Ringsystemen wiederkehren, habe ich hier die $E\Sigma$-Werte für eine Reihe von *Cyclopentenen* in vorstehender Tabelle III zusammengestellt, die ebenso wie die oben gegebenen Daten berechnet worden sind.

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist wiederum der *Stammkörper* durch eine optische *Depression* ausgezeichnet, während die Homologen normale Werte aufweisen. Nur bei der Verbindung Nr. 9, in deren Molekül eine *gem.*-Diäthylgruppe vorhanden ist, findet sich gleichfalls eine Depression, eine Erscheinung, die mit zahlreichen anderen Beobachtungen gut übereinstimmt.[2])

Da eine vollständige Reihe der spektrochemischen Konstanten des Cyclopentens noch nicht vorlag, und auch keines der beiden acyclischen Pentene untersucht worden war, schien es wünschenswert, diese Lücke auszufüllen, um die Verhältnisse noch sicherer festzustellen. Aus Beobachtungen der frisch dargestellten Präparate von *Penten-2* und *Cyclopenten* wurden die folgenden beiden Zahlenreihen erhalten:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Penten-2	+ 0,14	+ 0,11	+ 2 %	+ 4 %
Cyclopenten . . .	− 0,31	− 0,34	− 6	− 4

[1]) Diese Annalen **410**, 299ff. (1915).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 502 (1913); diese Annalen **401**, 310 (1913); **409**, 161f. (1915).

Digitized by Google

Es unterliegt danach keinem Zweifel, daß die Depression tatsächlich durch die Ringbildung hervorgerufen wird.

Die umgekehrte Wirkung des Ringschlusses läßt sich dagegen feststellen, wenn man cyclische Verbindungen, die eine *semicyclische* Doppelbindung besitzen, mit entsprechend gebauten acyclischen Substanzen vergleicht. Eine semicyclische Doppelbindung ruft bekanntlich ausnahmslos eine *Erhöhung* der molekularen und spezifischen Refraktion und, wenn auch in geringerem Maße, des Zerstreuungsvermögens hervor. Dagegen übt nach den vorliegenden Beobachtungen der Zutritt einer Gruppe R.C̈.R′ an eine offene Kette keinen auffälligen Einfluß auf die optischen Konstanten aus. Es besteht somit in spektrochemischer Hinsicht ein Unterschied zwischen Verbindungen der beiden Typen:

Diese Verschiedenheit hängt wahrscheinlich mit der größeren Beweglichkeit der offenen Kette zusammen, denn nur in Verbindung mit einem in sich geschlossenen System kommt der semicyclischen Doppelbindung dauernd ihre charakteristische Lage zu, während sie in der acyclischen Substanz sowohl einen Bestandteil der Hauptkette, wie den Anfang einer Abzweigung darstellen kann.

In den *Ketonen* nimmt dagegen die Doppelbindung C=O zur offenen oder geschlossenen Kette stets die gleiche Stellung ein, und dementsprechend besteht zwischen aliphatischen und hydroaromatischen Ketonen in spektrochemischer Hinsicht kein Unterschied.

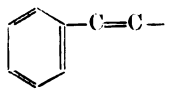
Gemischte Verbindungen.

Während in einer Verbindung, deren Molekül aus einem Benzolkern und einer ringförmigen gesättigten Seitenkette besteht, die beiden Systeme sich gegenseitig

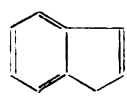
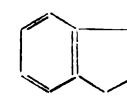
Digitized by Google

nicht beeinflussen, liegen die Dinge bei *Benzolderivaten mit angegliedertem ungesättigtem Ringsystem* anders.

Bekanntlich enthalten Substanzen von der Form



nach Brühl eine „*aktive*" Konjugation, d. h. die Neutralisation der Doppelbindungen des Benzols wird aufgehoben und eine von ihnen bildet mit der Äthylenbindung ein wirksames konjugiertes System. Wenn die ungesättigte Seitenkette sich zum Ring schließt, werden die Verhältnisse etwas verwickelt, denn je nachdem beispielsweise der einfachste Körper dieser Art, das *Inden*, überwiegend Moleküle der ersten oder der zweiten Art:

 oder 

bildet, wird sich sein spektrochemischer Charakter mehr oder weniger dem seiner monocyclischen Analogen, der *Styrole*, nähern, und das gleiche wird für die Derivate gelten.

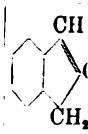
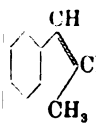
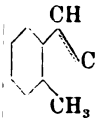
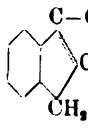
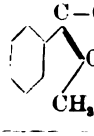
Wie es damit in Wirklichkeit steht, zeigt die folgende Tabelle.[1])

---

[1]) Wenn es sich um den Vergleich mono- und bicyclischer Substanzen handelt, ist hinsichtlich der Auswahl des Vergleichmaterials im allgemeinen Folgendes zu bemerken: Wenn es möglich ist, sind die bicyclischen Körper mit ähnlich gebauten *ortho*-Derivaten der monocyclischen Stammsubstanz zu vergleichen, also im vorliegenden Fall das *Inden* mit dem *o-Methylstyrol*. Da aber ein orthoständiges Methyl in der Regel nur einen sehr geringen Einfluß auf die spektrochemischen Konstanten besitzt, kann man meist unbedenklich an Stelle der oft schwer erhältlichen o-Methylderivate die isomeren Monosubstitutionsprodukte mit einer um ein Glied verlängerten Seitenkette heranziehen, also z. B. das o-Methylstyrol durch das *β-Methylstyrol* ersetzen. Auch ist es nicht unbedingt notwendig, daß die Vergleichsubstanz isomer mit dem anderen Körper ist, sondern man kann auch eines ihrer Homologen wählen, da die Länge der Kette, gleichartigen Bau vorausgesetzt, ohne Bedeutung zu sein pflegt. Es ist daher auch im allgemeinen gleich-

Digitized by Google

Tabelle IV. Inden- und Styrol-Derivate.

Nr.	Formel	$Sdp._{15}$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		68°	0,992	1,575	+0,85	+0,90	+ 32 %	+ 35 % [1]
2		68	0,914	1,549	+1,09	+1,19	+ 43	+ 48 [2]
3		59	0,911	1,545	+1,01	+1,05	+ 40	+ 44 [3]
4		86°	0,975	1,562	+0,93	+0,98	+ 32 %	+ 36 % [4]
		78	0,909	1,534	+0,63	+0,67	+ 29	+ 32 [5]

gültig, wo man sich den zweiten Ring der bicyclischen Substanz aufgeschnitten denkt.

Doch ist Folgendes zu beachten: Bei Körpern mit sehr hohen Exaltationen setzt ortho-ständiges Methyl diese ein wenig herab, beispielsweise werden bei Zimtsäureestern die Überschüsse der spezifischen Refraktion um etwa − 0,3 vermindert. Heterocyclische Substanzen mit Ring-Sauerstoff oder -Schwefel sind stets mit den *Äthern* der entsprechenden Phenole, nicht mit diesen selber zu vergleichen. Bei *Ketonen* wirkt *Methyl* als störender Substituent etwas schwächer als die höheren Alkyle.

[1]) Perkin sen., Journ. chem. soc. **69**, 1230 (1896).

[2]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 99 (1910); **84**, 32 (1911).

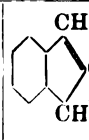
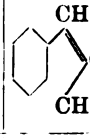
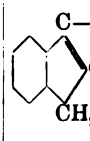
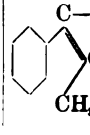
[3]) Auwers, diese Annalen **413**, 296 (1917).

[4]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 173 (1892).

[5]) Auwers u. Eisenlohr, a. a. O.

Digitized by Google

Fortsetzung der Tabelle.

Nr.	Formel	Sdp.$_{15}$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
6		154°	1,103(?)	1,572	+1,83	+1,95	+ 90 %	—
7		144°(?)	1,033	1,548	+1,60	+1,72	+ 72	+ 81 %[1]
8		166°	1,091	1,570	+1,53	+1,64	+ 84 %	+ 94 %
9		134	1,016	1,519	+0,50	+0,55	+ 28	— [2]

Ein Vergleich des *Indens* mit den beiden ähnlich gebauten *Styrolen* (Nr. 2 u. 3) ergibt, daß seine Exaltationen etwas geringer sind. Es wird daher jeweils ein Teil der Indenmoleküle in der Form vorhanden sein, die eine Verschweißung von Benzol- und Pentadien-Ring vorstellt; in ihnen macht sich der optisch deprimierende Einfluß des fünfgliederigen Systems ähnlich geltend, wie es beispielsweise der Furanring im Cumaron tut.[3])

Damit hängt die zunächst auffallend erscheinende Tatsache zusammen, daß sich bei den *in α-Stellung methylierten Homologen* (Nr. 4 u. 5) das Verhältnis umkehrt, denn hier ist es das Indenderivat, das die größeren Exaltationen besitzt, wenigstens im Brechungsvermögen. Im

[1]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 105 (1911).

[2]) Auwers, diese Annalen **413**, 278 (1917).

[3]) Auwers, diese Annalen **408**, 263 (1915).

Digitized by Google

Styrolabkömmling wirkt das α-ständige Methyl lediglich als störender Substituent im konjugierten System und drückt daher die Exaltationen kräftig herab. Im α-Methylinden wird dagegen durch dieselbe Substitution gleichzeitig der deprimierende Einfluß des Pentadienringes zum Teil aufgehoben und als Resultante der beiden entgegengesetzten Wirkungen ergibt sich eine geringe weitere Erhöhung der bereits in der Stammsubstanz vorhandenen Exaltationen. Die Verhältnisse gleichen somit vollkommen denen, die bei den analog konstituierten Cumaron- und Thiophenderivaten herrschen, und es kann daher auf die früheren Ausführungen (a. a. O.) verwiesen werden.

Ähnlichen, nur noch ausgeprägteren, Erscheinungen begegnet man bei den in der Tabelle aufgeführten *Estern*. Die beiden Stammkörper, die Ester der *Inden-β-carbonsäure* und der *α-Methylzimtsäure*, unterscheiden sich in ihren Konstanten ziemlich wenig, stehen also in einem ähnlichen Verhältnis zueinander wie das Inden zu den isomeren Styrolen. Daß in diesem Fall die größeren Überschüsse bei der bicyclischen Verbindung zu finden sind, ist auf Rechnung der Carboxäthylgruppe zu setzen, denn durch sie wird in dem etwa noch vorhandenen Cyclopentadienring eine aktive Konjugation geschaffen und dadurch seine spezifische Wirkung bis zu einem gewissen Grade aufgehoben, während im Falle des Indens dieser Faktor nicht vorhanden ist.[1])

[1]) Der *Inden-β-carbonsäureester* mußte wegen seines höheren Schmelzpunktes (50°) und seiner großen Neigung zum Erstarren bei einer Temperatur über 70° untersucht werden. Nun ist aber bekanntlich der Wert $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ nicht ganz konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur etwas zu. Bei Zimmertemperatur würden daher die Überschüsse im Brechungsvermögen dieser Substanz schätzungsweise um 0,2—0,3 kleiner sein. Andererseits wäre aber die beste Vergleichsubstanz das *o-Methylderivat des α-Methylzimtsäureesters*, dessen Exaltationen um etwa ebensoviel niedriger sein würden. Die Zahlen der Tabelle geben daher jedenfalls mit großer Annäherung das richtige Verhältnis zwischen mono- und bicyclischer Verbindung an.

Digitized by Google

Das α-ständige Methyl im *Methylindencarbonsäureester* (Nr. 8) übt die oben besprochene doppelte Wirkung aus: einmal zerstört es den Charakter des zweifach ungesättigten Fünfringes noch weiter und sucht dadurch die Exaltationen zu steigern; andererseits setzt es als störender Substituent in der Konjugation zwischen Benzolring und ungesättigter Seitenkette jene Konstanten herab. Beide Wirkungen heben sich, wie man sieht, auch in diesem Fall ungefähr auf.[1]) Auch bei den *Cumarilsäureestern* sind die Exaltationen der Stammsubstanzen und ihrer α-Substitutionsprodukte annähernd gleich.

In dem monocyclischen Analogen, dem *α,β-Dimethylzimtsäureester*, kann dagegen das an gleicher Stelle befindliche Methyl nur die Rolle des störenden Substituenten in der Konjugation spielen, und zwar ist, wie kürzlich[2]) hervorgehoben wurde, sein Einfluß ungewöhnlich stark. Daher weisen in diesem Fall die Konstanten des mono- und des bicyclischen Körpers entsprechend große Unterschiede auf.

Auf das Ansteigen von Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex beim Ringschluß, das die Zahlen der Tabelle zum Ausdruck bringen, sei noch besonders hingewiesen.

Wesentlich einfacher werden voraussichtlich die Verhältnisse bei den Verbindungen liegen, deren Moleküle durch Anlagerung eines einfach ungesättigten *Sechsringes* an einem Benzolkern entstanden sind. Man wird erwarten dürfen, daß im allgemeinen die beiden Ringsysteme *keinen* Einfluß aufeinander ausüben, ebensowenig wie dies bei den Benzolderivaten mit gesättigter ringförmiger Seitenkette der Fall ist.

Für die beiden bereis früher[3]) untersuchten Stamm-

---

[1]) Unter Berücksichtigung des in der vorhergehenden Anmerkung Gesagten kann man die Konstanten beider Verbindungen als gleich betrachten.

[2]) **Auwers**, diese Annalen **413**, 256 (1917).

[3]) **Auwers**, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2988 (1913).

Digitized by Google

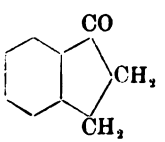
substanzen des Δ^1- und Δ^2-*Dihydronaphthalins* trifft dies zu, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,05	+ 1,13	+ 45 %	+ 49 %
	− 0,06	− 0,06	+ 7	+ 9

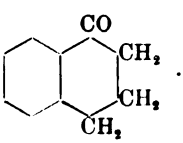
Die Werte des Δ^1-Derivates stimmen vollkommen mit den Exaltationen überein, die man bei den strukturverwandten *Styrolen* mit unverzweigter Seitenkette findet. In den Zahlen für das Isomere tritt dagegen deutlich die oben besprochene charakteristische Eigentümlichkeit des *Cyclohexens* zutage, das als die eine Hälfte des Moleküls betrachtet werden kann.

Die Frage, wie sich die den α-Alkylindenen und dem Inden- und α-Alkylinden-β-carbonsäureester entsprechenden Derivate des Δ^1-Dihydronaphthalins optisch verhalten, bietet ein besonderes Interesse, doch läßt sie sich wegen Mangel an Material zurzeit nicht beantworten. Es soll versucht werden, diese Lücke auszufüllen.

Ein Wort ist noch zu sagen über die *Ketone* vom Typus des *Hydrindons* und *α-Ketotetrahydronaphthalins*:



und

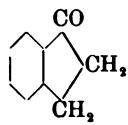
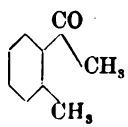
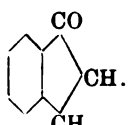
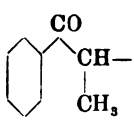
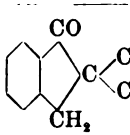
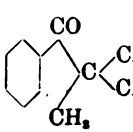
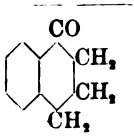
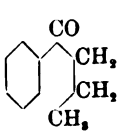


.

Am nächsten lag die Vermutung, daß diese Substanzen in ihrem spektrochemischen Verhalten den entsprechend gebauten monocyclischen Ketonen, d. h. dem *Acetophenon* und dessen Homologen gleichen würden, da es, wie oben bemerkt, im allgemeinen keinen Unterschied macht, ob die Carbonylgruppe sich in einer offenen oder geschlossenen Kette befindet. Dies trifft jedoch nicht

Digitized by Google

Tabelle V. Mono- und bicyclische Ketone.

Nr.	Formel	Sdp.$_{15}$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		132°	1,116	1,572	+0,80	+0,84	+ 40 %	+ 47 %
2		90	1,014	1,532	+0,51	+0,57	+ 33	+ 36
3		121°	1,066	1,554	+0,86	+0,90	+ 38 %	+ 41 %
4		105°(?)	0,984	1,518	+0,51	+0,53	+ 28	+ 31
5		117°	1,026	1,538	+0,94	+0,97	+ 37 %	+ 41 %
6		106	0,967	1,508	+0,32	+0,34	+ 22	+ 24
7		134°	1,095	1,569	+0,71	+0,75	+ 38 %	+ 41 %
8		114	0,988	1,519	+0,47	+0,48	+ 26	+ 29

Digitized by Google

zu; vielmehr besitzen nach den bisherigen Beobachtungen die *bicyclischen Verbindungen* regelmäßig *höhere* Exaltationen, wie die nebenstehende Tabelle V beweist.

Auf partielle Enolisierung der Ringketone ist die Erscheinung nicht zurückzuführen, denn das *α,α-Dimethylhydrindon* (Nr. 5), bei dem eine Umlagerung ausgeschlossen ist, zeigt sie auch. So muß man annehmen, daß bei diesen Ketonen die an sich durch keinen besonderen Einfluß ausgezeichnete semicyclische Carbonylbindung durch den Zutritt der Doppelbindung des anderen Ringes erhöhte Wirksamkeit erhält. Wenn dies auch nicht vorauszusehen war, so ist es doch anderseits nicht befremdend. Denn man hat, wie bereits erwähnt, schon mehrfach beobachtet, daß eine Atomgruppierung ohne merklichen spektrochemischen Einfluß durch Verbindung mit einer zweiten Gruppe zu einem kräftigen Faktor werden kann. Beispielsweise vermag ein Hydroxyl oder Alkoxyl, das an einem Kohlenstoff einer isolierten Doppelbindung haftet, deren optische Wirkung nicht zu steigern, erhöht dagegen die Exaltation konjugierter Systeme sehr beträchtlich.

Zweifach ungesättigte Verbindungen.

Bei diesen Körpern macht sich der optische Einfluß der Ringbildung viel stärker bemerkbar, als bei den Substanzen mit *einer* Doppelbindung.

Bekanntlich besitzen *aliphatische Diene* mit konjugierten Doppelbindungen regelmäßig hohe Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens. Dagegen wurden bei manchen cyclischen Verbindungen annähernd normale Werte für jene Konstanten oder sogar Depressionen gefunden. Anfänglich konnte vermutet werden, daß derartige Beobachtungen an nicht ganz reinen Präparaten angestellt seien, doch überzeugte man sich später davon, daß diese Erklärung nur zum Teil zutreffe und jedenfalls nicht ausreiche.

Nur drei besonders charakteristische und wichtige Beispiele seien erwähnt!

Digitized by Google

Zelinsky und Gorsky[1]) haben zuerst darauf hingewiesen, daß das *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol* — und ebenso auch ein entsprechend gebautes *Dihydrotoluol* — nicht die seiner Struktur nach zu erwartenden spektrochemischen Exaltationen aufweise, denn die Molrefraktion sei normal. Allerdings konnte Harries[2]) zeigen, daß sich nach der von jenen Forschern angewandten Methode kein reines Dihydrobenzol gewinnen läßt, jedoch fand er an einem auf anderem Wege dargestellten und als rein anzusehenden Präparat jenes Körpers gleichfalls normale Werte für das Brechungsvermögen und nur für die Dispersion eine Exaltation. Kurz darauf bestätigten Willstätter und Hatt[3]) die Harriesschen Angaben in jeder Beziehung, und da ihr Präparat nach Herstellung und Eigenschaften Gewähr für Reinheit bot, dürfen die spektrochemischen Konstanten jenes Dihydrobenzols als sicher festgestellt betrachtet werden.

Die vorzügliche Übereinstimmung der beiden Beobachtungsreihen geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Harries	+0,05	+0,09	—	+18 %
Willstätter u. Hatt	±0,00	+0,02	+ 15 %	+18

Das zweite Beispiel ist das *Cyclopentadien.*[4]) Es konnte nämlich nachgewiesen werden, daß die deutliche Depression der molekularen und spezifischen Refraktion dieses Körpers nicht auf Polymerisation zurückzuführen, sondern ihm eigentümlich sei.

Etwas abweichend von den beiden besprochenen Verbindungen verhält sich das *Hydrotropiliden* oder *$\Delta^{1,3}$-Cycloheptadien*, denn aus den Beobachtungen Eykmans[5])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2482 (1908).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909); **45**, 809 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1647 f. (1912).
[4]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3077 (1912).
[5]) Diese Annalen **317**, 232 (1901).

Digitized by Google

an einem Willstätterschen Präparat berechnen sich die Werte

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}50 \quad \text{und} \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +28\,\%.$$

Die Zahlen sind nicht ganz sicher, da die leicht veränderliche Substanz nicht unmittelbar nach ihrer Darstellung optisch untersucht werden konnte. An frischen Präparaten würde man vielleicht eine etwas höhere Exaltation der spezifischen Refraktion finden, doch läßt der Dispersionswert, der vom Alter der Präparate wenig abhängig ist, darauf schließen, daß das beobachtete Brechungsvermögen zum mindesten annähernd der Wirklichkeit entspricht.

Tabelle VI. Acyclische und cyclische Diene.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
CH_2 CH_2 | | $CH-CH=CH$	+ 1,81	+ 2,10	—	+ 53 % [1]
CH CH_2 | | $CH-CH=CH$	− 0,45	− 0,47	+ 2 %	+ 4
$CH-CH_3$ CH_2 | | $CH-CH=CH$	+ 1,96	+ 2,03	+ 52 %	+ 52 % [1]
$CH-CH_2-CH_2$ | | $CH-CH=CH$	+ 0,02	+ 0,05	+ 15	+ 18
$CH-CH_3$ CH_2 | | $CH-CH=CH-CH_2$	—	+ 1,62	—	— [2]
$CH-CH_2$ —— CH_2 | | $CH-CH=CH-CH_2$	+ 0,50	—	+ 28 %	—

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 833 (1916).
[2] Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 74 (1910).

Digitized by Google

Somit ist das Exaltationsvermögen des konjugierten Systems in diesem *Siebenring* zwar stark herabgesetzt, aber doch nicht völlig aufgehoben, was gut zu anderen Beobachtungen stimmt (s. unten).

Acyclische Gegenstücke zu diesen drei ringförmigen Körpern sind das *Piperylen* oder *1-Methylbutadien*, das *Hexadien-2,4* und das *Heptadien-2,4*. Der optische Gegensatz zwischen den drei Paaren von Verbindungen erhellt deutlich aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle VI.

In dieser Schärfe besteht jedoch der Unterschied nach den bisher vorliegenden Beobachtungen nur bei solchen Verbindungen, deren konjugiertes System *frei von Substituenten* ist. Treten solche ein, so schwächen sie den Gegensatz ab, denn sie üben bemerkenswerterweise in beiden Arten von Verbindungen einen *entgegengesetzten* Einfluß auf das optische Verhalten aus.

Eine „Störung" der Konjugation durch Seitenketten, also im einfachsten Fall durch Methylgruppen, *setzt* in *aliphatischen* Verbindungen bekanntermaßen die Exaltationen *herab*, und zwar besonders stark dann, wenn die Substituenten an den mittleren Kohlenstoffatomen des konjugierten Systems haften. Der genaue Betrag dieser Abschwächung läßt sich nicht sicher angeben; im allgemeinen darf man sie, je nach der Struktur der einzelnen Verbindungen, auf 30—40 Proz. des Refraktionsüberschusses der Stammsubstanz veranschlagen[1]), wäh-

[1]) Für Körper mit der Atomgruppe $-CH=CH-C(CH_3)=CH-$ ist früher (Journ. prakt. Chem. [2] 84, 4 [1911]) der Mittelwert $E\Sigma_D = +1{,}10$ abgeleitet worden, wonach die Exaltation des Brechungsvermögens bei diesen Verbindungen nur etwa halb so groß wäre, wie bei den Stammsubstanzen. Aus neueren Beobachtungen von Harries und Neresheimer (diese Annalen 383, 173, 175 [1911]), Kutscherow (Zentralbl. 1914, I, 754) und Harries (Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2002 [1914]) am *Isopren*, $CH_2:C(CH_3).CH:CH_2$, berechnen sich aber z. T. wesentlich höhere Werte, und man kommt im Mittel etwa auf $E\Sigma_D = +1{,}40$. Zugunsten dieses Wertes spricht

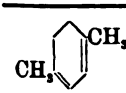
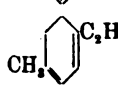
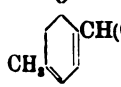
Digitized by Google

rend das Zerstreuungsvermögen in geringerem Maße vermindert wird.

Eine sichere Entscheidung ist jedoch, wie bemerkt, zurzeit nicht möglich, denn namentlich die Untersuchungen von Harries zeigen, wie sehr die physikalischen Eigenschaften bei verschiedenen Präparaten dieser empfindlichen und schwer rein zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe schwanken. Die Tatsache aber, daß die Exaltationen aliphatischer Diene durch störende Substituenten stark herabgesetzt werden, wird durch diese Unsicherheit nicht berührt.

Dagegen werden bei den *cyclischen* Verbindungen durch Substituenten, die an die Konjugation herantreten, die Exaltationen gesteigert, z. T. sogar erst hervorgerufen.

Das beste Beispiel hierfür bieten das *α-Terpinen* und seine niederen Homologen, deren Konstanten im folgenden mit denen des *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzols* zusammengestellt sind.[1])

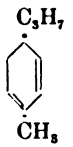
Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,02	+ 0,05	+ 15 %	+ 18 %
	+ 0,73	+ 0,78	+ 39 %	+ 44 %
	+ 0,72	+ 0,76	+ 37	+ 43
	+ 0,68	+ 0,74	+ 37	+ 40

auch der Umstand, daß Harries und Neresheimer (a. a. O., S. 184) für das *β,γ-Dimethylbutadien*, $\begin{matrix} CH_2{:}C.C{:}CH_2 \\ H_2C\ \ CH_2 \end{matrix}$, also einen Körper mit doppelt gestörter Konjugation, $E\Sigma_D = + 1{,}02$ fanden, was gut mit älteren Bestimmungen von Courtot (Bull. soc. chim. [3] **35**, 974 [1906]) — $E\Sigma_D = + 0{,}95$ — übereinstimmt.

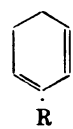
[1]) Es sind hier die Werte aus den letzten Beobachtungen (vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1367 [1915]) eingesetzt. Die früheren Bestimmungen weichen nur unwesentlich von ihnen ab.

Digitized by Google

Selbst eine „zentrale Störung", d. h. Anlagerung einer Seitenkette an eines der mittleren Kohlenstoffatome des konjugierten Systems, wirkt in ähnlicher, wenn auch bedeutend abgeschwächter Weise, wie das Beispiel des *α-Phellandrens* zeigt.

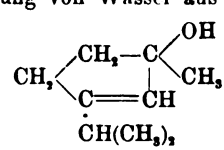


+ 0,27	+ 0,29	+ 18 %	+ 22 %

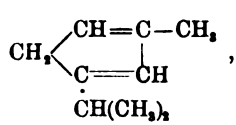
Allerdings könnte sich in diesen Zahlen z. T. auch der Einfluß des Isopropyls widerspiegeln; ein näheres Urteil wäre erst möglich, wenn man einfache Äthylcyclohexadiene von der Form  in reinem Zustand untersuchen könnte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich die Folgerung, daß durch den Ringschluß ein Paar konjugierter Doppelbindungen die ihm sonst eigentümliche exaltierende spektrochemische Wirkung entweder ganz oder zum größten Teil verliert. Erst durch Zutritt von Substituenten erhält es jenen Einfluß bis zu einem gewissen Grade wieder.[1])

[1]) Durch Abspaltung von Wasser aus dem Körper



ist kürzlich Wallach (Zentralbl. **1915**, II, 827) zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, dem er die Formel eines *Methylisopropylcyclopentadiens*,



gibt. Da die Verbindung die Exaltation $E\Sigma_D = +1{,}09$ besitzt, könnte man in ihr ein weiteres charakteristisches Beispiel für die

Digitized by Google

Dies gilt jedoch nur für den Fall, daß *beide* Doppelbindungen *im Ring* liegen. Bilden sie dagegen ein gemischtes System von *endo- und semicyclischer* Doppelbindung, so macht sich kein Einfluß der Ringbildung geltend, denn bei Verbindungen von der allgemeinen Formel , die eine einmal zentral gestörte Konjugation besitzen, sind im Mittel folgende Exaltationen beobachtet worden.

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 1,03	+ 1,09	+ 40 %	+ 44 %

Das sind aber Werte, wie sie ähnlich bei entsprechend gebauten aliphatischen Substanzen gefunden worden sind.

Ebenso besteht in spektrochemischer Beziehung kein wesentlicher Unterschied zwischen hydroaromatischen *Ketonen* vom Schema I, die gleichfalls ein gemischtes konjugiertes System enthalten, und den mit ihnen vergleichbaren aliphatischen Ketonen von der Formel II:

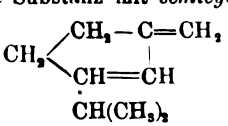
I II $-C=C-\underset{\dot{R}}{C}=O$.[1])

Dreifach ungesättigte Verbindungen.

In vollster Deutlichkeit tritt die Wirkung des Ringschlusses auf dem Gebiet der *dreifach* ungesättigten Ver-

---

hier besprochene Wirkung von Alkylen erblicken. Jedoch erscheint der gefundene Überschuß des Brechungsvermögens für die angenommene Formel zu hoch; er läßt vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß das Carbinol, ähnlich wie analoge Cyclohexenole (Auwers und Peters, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3076 [1910]), in eine Substanz mit *semicyclischer* Doppelbindung



übergegangen ist.

[1]) Vgl. Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 29, 34 f. (1911).

Digitized by Google

bindungen zutage, denn es ist allgemein bekannt, daß Benzolderivate, soweit sie nicht seitenständige Doppelbindungen in Nachbarschaft zum Kern enthalten, im Brechungsvermögen annähernd normal sind und auch im Zerstreuungsvermögen nur verhältnismäßig geringe Exaltationen aufweisen.

Wie außerordentlich stark in diesem Fall der Einfluß der Ringbildung ist, erkennt man am besten, wenn man die spektrochemischen Konstanten von *Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe* denen von *acyclischen Trienen mit einer gehäuften Konjugation* gegenüberstellt. Bis vor kurzem war das Material für einen solchen Vergleich sehr dürftig und nicht ganz zuverlässig, denn das einfachste Trien, das *Hexatrien-1,3,5*, ist aller Wahrscheinlichkeit nach noch nicht in völlig reinem Zustand optisch untersucht worden[1]), und für das *Alloocimen,* in dem ein Homologes jenes Hexatriens zu vermuten war[1]), stand die Formel noch nicht fest.

Diese Lücke ist erfreulicherweise durch eine soeben erschienene Arbeit von Enklaar[2]) ausgefüllt worden, denn dieser Forscher hat das *5-Methylheptatrien-1,3,5* und das *5-Methyloctatrien-1,3,5,*

$CH_2{:}CH.CH{:}CH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}{:}CH.CH_3$ und $CH_2{:}CH.CH{:}CH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}{:}CH.CH_2.CH_3$,

dargestellt und optisch untersucht; außerdem konnte er feststellen, daß dem *Alloocimen* die Formel

$$CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{C}{:}CH.CH{:}CH.\underset{\displaystyle CH_3}{C}{:}CH.CH_3$$

zukommt, wonach es also gleichfalls zu dieser Körpergruppe gehört. Die von Enklaar an verschiedenen Proben der einzelnen Substanzen bestimmten Konstanten weichen z. T. nicht unerheblich voneinander ab, was bei diesen äußerst empfindlichen Körpern nicht zu ver-

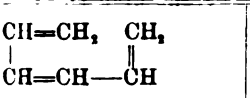
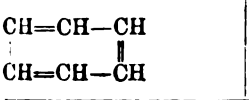
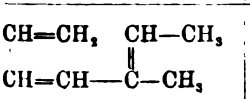
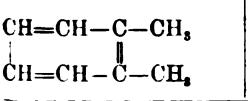
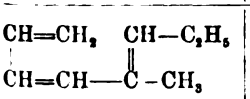
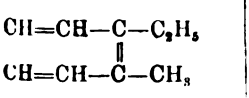
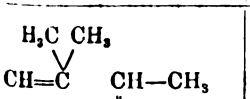
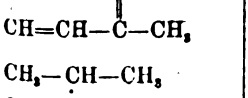
[1]) Vgl. Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 40 f. (1911).

[2]) Rec. trav. chim. **36**, 215 (1917).

Digitized by Google

wundern ist; in ihrer Gesamtheit bestätigen sie aber, daß solche Triene sehr bedeutende Exaltationen besitzen. In die folgende Zusammenstellung sind die an den höchsten Fraktionen beobachteten Werte eingesetzt worden, da alle Gründe dafür sprechen, daß in den höchst siedenden Anteilen jene Triene in verhältnismäßig reinster Form vorgelegen haben.

Tabelle VII. Acyclische und cyclische Triene.

Formel	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+2,90	—	+ 82%	+ 92%
	−0,18	−0,18	+ 6	+ 7 [1]
	+4,07	+4,34	+137%	+156
	+0.20	+0,19	+ 12	+ 14 [1]
	+3,89	+4,19	+145%	—
	+0,06	+0,05	+ 12	+ 13%
	+3,99	+4 29	+160%	+183%
	+0,30	+0,31	+ 11	+ 11 [1]

[1] Landolt u. Jahn, Zeitschr. phys. Chem. **10**, 303 (1892).

Digitized by Google

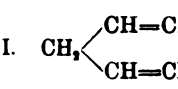
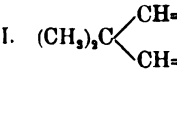
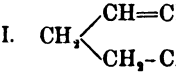
Durch die Verhältnisse bei den Benzolderivaten ist bekanntlich Brühl veranlaßt worden, den Begriff der „neutralen Konjugation“ einzuführen.[1]) Er sah in ihr etwas, das für die Benzolverbindungen typisch und auf sie beschränkt sein sollte. Diese Anschauung läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten; vielmehr stellt sich heute die „neutrale Konjugation“ der Benzolderivate nur als ein, allerdings charakteristischer, Sonderfall einer allgemeineren Erscheinung dar.

Es ist bereits gezeigt worden, daß auch in gewissen cyclischen Dienen ein konjugiertes System von Doppelbindungen nicht die übliche optische Wirkung hervorruft. Ähnliches ist aber auch bei *ringförmig gebauten Trienen*, die nicht zur Benzolgruppe gehören, der Fall. Beispiele hierfür bieten das *Cycloheptatrien* oder *Tropiliden* (I), ein von Rupe und Kerkovius[2]) dargestellter Kohlenwasserstoff, in dem vermutlich ein *Tetramethylcycloheptatrien* (II) vorliegt, und das Willstättersche *Cyclooctatrien* (III). Diese letzte Substanz ist mehrfach optisch untersucht worden; in die folgende Tabelle sind die Mittelwerte aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen eingesetzt worden, die von Willstätter und Heidelberger[3]) herrühren. Von dem Rupeschen Körper ist leider nur der Brechungsindex für Natriumlicht bestimmt worden. Die optischen Konstanten des Tropilidens sind noch unsicher, da die Beobachtungen nicht an frischen Präparaten angestellt wurden und für das Brechungsvermögen schwankende Werte geliefert haben. Zuverlässiger scheinen die Bestimmungen des Zerstreuungsvermögens dieser Substanz zu sein. Die Zahlen der nebenstehenden Tabelle stellen wiederum Mittelwerte dar.

Trotz der noch vorhandenen Lücken und Unsicherheiten beweist die Zusammenstellung schlagend den Ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 888 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2702 (1911).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 523 (1913).

Digitized by Google

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I. 	+0,79	+1,01	+28 %	—
II. 	—	+0,88	—	—
III. 	+0,58	+0,62	+26	+29 %

fluß der Ringbildung, wenn man diese Zahlen mit den hohen Exaltationen der oben angeführten *acyclischen Triene* vergleicht.

Deutlich läßt sie aber auch den Unterschied dieser Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen der *Benzolreihe* erkennen, denn diese Körper weisen nur eine partielle optische Neutralisation auf, während sie beim Benzol und seinen einfachsten Homologen nahezu vollständig ist, wenigstens hinsichtlich des Brechungsvermögens.

Dieser Unterschied verschwindet jedoch mehr und mehr bei den Polyalkylbenzolen, denn beispielsweise das sym. Trimethylbenzol, das *Mesitylen*, steht mit den spezifischen Exaltationen

+ 0,47 + 0,50 + 18 % + 18 %

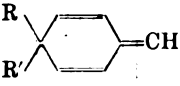
dem Cyclooctatrien schon recht nahe, und noch größere Überschüsse der refraktometrischen Konstanten findet man bei den höher alkylierten Benzolen.[1]) Die Seitenketten vermögen somit die Neutralisation zum Teil aufzuheben, ganz wie es beim Dihydrobenzol und seinen Verwandten der Fall ist.

Liegen *nicht alle drei Doppelbindungen* im Ring, so *hört die Neutralisation auf*, ganz in derselben Weise, wie es für die Cyclohexadiene und ähnliche Verbindungen

[1]) Vgl. Eisenlohr, Spektrochemie, S. 109 (1912).

Digitized by Google

der Fall ist. Es sei nur daran erinnert, daß alle *Semibenzolderivate*, d. h. Verbindungen von der Form



starke optische Exaltationen besitzen.

Auch bei zweifach ungesättigten cyclischen *Ketonen* mit einer „gehäuften" Konjugation läßt sich der einer Steigerung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens entgegenwirkende Einfluß des Ringschlusses nachweisen. Allerdings nicht in gleicher Schärfe wie bei den Kohlenwasserstoffen, da sich die Carbonyldoppelbindung in semicyclischer Lage befindet, und somit eine vollständige oder auch nur annähernde Neutralisation der drei Doppelbindungen von vornherein ausgeschlossen ist.

Wie die Verhältnisse bei diesen Ketonen liegen, erkennt man am besten am *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-3,5-on-2* und dem *Eucarvon*, die bereits früher[1]) als Beispiele für Ketone mit unerwartet niedrigen Exaltationen angeführt wurden.

Der erste dieser beiden Körper enthält im Molekül eine gehäufte Konjugation mit einer zentralen Störung, wie sie beispielsweise auch im *Sorbinsäuremethylketon* vorkommt. Ich stelle daher die Konstanten dieser beiden Verbindungen hier zusammen und füge noch die Werte hinzu, die bei einer Reihe ähnlich gebauter cyclischer Ketone mit einer *einfachen* Konjugation gefunden worden sind[2]) (s. nebenstehende Tabelle).

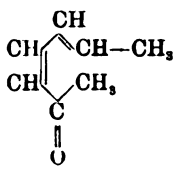
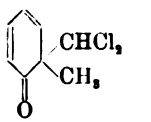
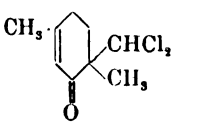
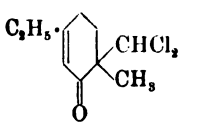
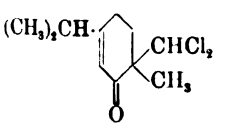
Wie man sieht, hat der Ringschluß die äußerst starken Exaltationen im Brechungsvermögen der acyclischen Substanz bis auf einen geringen Rest vernichtet, während die Erhöhung des Zerstreuungsvermögens noch zum guten

---

[1]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 30 ff. (1911).

[2]) Die Zahlen sind aus den Beobachtungen von Auwers u. von der Heyden (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2417 [1909]) berechnet worden.

Digitized by Google

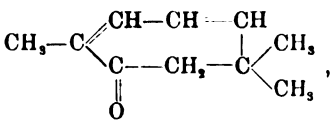
Formel	E Σ_α	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 3,09	+ 3,34	+ 142 %	—
	+ 0,49	+ 0,56	+ 49	—
	+ 0,43	+ 0,46	+ 27 %	+ 29 %
	+ 0,40	+ 0,44	+ 28	+ 28
	+ 0,38	+ 0,43	+ 26	+ 28

Teil erhalten geblieben ist, ähnlich wie es beim Dihydrobenzol der Fall ist. Früher wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß das zweifach gechlorte *gem.*-Dimethyl die Ursache der starken Herabsetzung der Exaltationen sein könne. Einen gewissen Einfluß übt sie jedenfalls in dieser Richtung aus, denn auch die Exaltationen der drei Ketone mit einfacher Konjugation bleiben hinter den Normalwerten, die für derartig gebaute Substanzen gelten — etwa + 0,9 für die spezifische Refraktion und + 30—40 Proz. für die spezifische Dispersion — beträchtlich zurück. Aber die Ringbildung ist doch bei weitem der wichtigere Faktor. Dafür spricht auch die Tatsache, daß der Übergang von einer einfachen

Digitized by Google

Konjugation zu einer gehäuften in diesen cyclischen Ketonen nur die Dispersion wesentlich erhöht, das Brechungsvermögen dagegen fast unverändert läßt, während bei acyclischen Verbindungen die gleiche Änderung der Konstitution *beide* Konstanten um das Drei- bis Vierfache steigert.

Das Molekül des *Eucarvons*,



enthält eine gehäufte Konjugation mit zwei zentralen Störungen. Es liegen zurzeit keine optischen Bestimmungen an einem acyclischen Keton von genau vergleichbarer Struktur vor, doch ist nach Analogien mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die Exaltation der spezifischen Refraktion eines derartigen Körpers mehr als + 2,0 betragen, und sein Zerstreuungsvermögen um mehr als + 100 Proz. erhöht sein würde. Für das Eucarvon haben sich dagegen folgende Zahlen ergeben:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ [1])
+ 1,25	+ 1,35	+ 74 %	+ 84 %

Die Abschwächung der Exaltationen ist auch in diesem Falle deutlich, aber sie ist weniger stark als bei dem Cyclohexadienonderivat. Man kann daraus schließen, daß, wie bei den Kohlenwasserstoffen, so auch bei diesen Ketonen die optische Neutralisation der Doppelbindungen im Sechsring einen höheren Grad erreicht als im Siebenring.

Vierfach ungesättigte Verbindungen.

Als letzte Verbindung sei endlich das *Cyclooctatetraen* erwähnt, das in seinem Ring *vier* Doppelbindungen in fortlaufender Konjugation enthält. Ähnlich gebaute acyclische Verbindungen sind noch nicht bekannt; daß sie

[1]) Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen an zwei Präparaten.

Digitized by Google

außerordentlich hohe Exaltationen aufweisen würden, kann kaum einem Zweifel unterliegen, denn bei den *Cinnamylidenderivaten* von Estern der *Essigsäure*, *Malonsäure* und *Acetessigsäure* beträgt die Erhöhung der spezifischen Refraktion 3—4 Einheiten und die der Dispersion + 200—300 Proz.[1]), obwohl die Konjugation der vier Doppelbindungen in diesen Körpern zwei- bis dreifach gestört ist. Im Gegensatz dazu ist das Brechungsvermögen des Cyclooctatetraens fast normal und sein Zerstreuungsvermögen nur mäßig erhöht[2]):

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 0,24	+ 0,24	+ 14 %	+ 33 % (?)

Der Ringschluß hat somit auch in diesem Falle seine Wirkung getan.

Allgemeine Ergebnisse und Konstitution des Benzols.

Aus der Gesamtheit der im Vorstehenden dargelegten Einzelregeln heben sich klar *drei allgemeine Gesetzmäßigkeiten* ab:

1. Schließt sich eine *gesättigte* Kette zum Ring, so wird an dem spektrochemischen Charakter der ursprünglichen Substanz *nichts geändert.*

2. Dagegen wird durch Ringschluß die optische Wirkung *ungesättigter* Glieder einer Kette *abgeschwächt*, und zwar um so mehr, je ungesättigter die Kette ist.

3. *Alkyle* und andere Substituenten *wirken* dem Einfluß der Ringbildung bei *ungesättigten* Verbindungen *entgegen.*

Mit Hilfe dieser drei Grundregeln läßt sich das spektrochemische Verhalten beliebiger iso- oder heterocyclischer gesättigter und isocyclischer ungesättigter Körper verstehen und in den meisten Fällen mit genügender Sicherheit und Genauigkeit voraussagen.

Zu den drei Regeln ist folgendes zu bemerken:

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 91 (1911).

[2]) Willstätter und Heidelberger, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 522 (1913).

Digitized by Google

Ausnahmen von dem *ersten* Satz bilden nach den bisherigen Beobachtungen, wie bereits bemerkt, nur die aus *drei* und *vier Gliedern* bestehenden *Kohlenstoffringe*. Diese Erscheinung ist aber ohne weiteres verständlich, denn wenn eine gesättigte acyclische Verbindung in ein Tri- oder Tetramethylenderivat übergeführt wird, so wird sie dadurch zu einem Gebilde von unvollkommener Sättigung und demzufolge muß sich ihr optischer Charakter ändern. Denn eine Verminderung des Sättigungsgrades bedingt eine Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens.

Die Gültigkeit des *zweiten* Satzes erkennt man am besten beim Vergleich der verschiedenen monocyclischen Stammsubstanzen: *Cyclopenten* und *-hexen* weisen gegenüber den zu erwartenden *normalen* Werten kleine *Depressionen* auf; die $\Delta^{1,3}$-*Derivate* des *Cyclopentans*, *-hexans* und *-heptans* sind *nicht*, wie die entsprechenden acyclischen Kohlenwasserstoffe, *stark exaltierte* Körper, sondern besitzen, wenn überhaupt, nur verhältnismäßig *geringe Überschüsse* im Brechungs- oder Zerstreuungsvermögen; *Benzol* und *Cyclooctatetraen* endlich sind optisch *annähernd normal*, während offenkettenförmige Verbindungen mit gehäuften Konjugationen ohne Störungen durch *außerordentlich hohe Exaltationen* ausgezeichnet sind. Die Unterschiede zwischen acyclischen und ringförmigen Substanzen werden mithin mit wachsender Zahl der Doppelbindungen immer größer.

Der spektrochemische Charakter einer cyclischen Verbindung hängt indessen nicht allein von dem Grad ihrer Nichtsättigung ab, sondern auch von der *Größe des Ringes*, d. h. von der *Zahl der Ringglieder*. Der Einfluß dieses zweiten Faktors tritt gegen den des ersten zurück, ist jedoch unverkennbar. Das vorliegende Material genügt noch nicht, um mit voller Sicherheit Schlüsse zu ziehen, doch sprechen alle Beobachtungen dafür, daß die *deprimierende* Wirkung des Ringschlusses vom *Fünfring* über den *Sechsring* zum *Siebenring abnimmt*. Man vergleiche das *Cyclopenten* mit dem *Cyclohexen*; das *Cyclopentadien* mit

Digitized by Google

dem *Dihydrobenzol* und dem *Hydrotropiliden*; das *Benzol* mit dem *Tropiliden*, oder auch das *Dichlordimethylcyclohexadienon* mit dem *Eucarvon*. Es scheint sich also hier gleichfalls um eine Regel von allgemeinerem Charakter zu handeln, wenn auch noch eingehendere Prüfung erforderlich ist.

Die Richtigkeit des *dritten* Satzes: daß Alkyle dem Einfluß des Ringschlusses entgegenwirken, ist für die *Benzolderivate* schon früher erwiesen worden. Er scheint aber für *beliebige Ringsysteme* zu gelten; ob ohne Ausnahme, läßt sich noch nicht sagen. Die Stärke dieses Einflusses ist bei den verschiedenen Körpergruppen ungleich groß. Anscheinend hängt sie bei mehrfach ungesättigten Verbindungen im wesentlichen von dem *Grad der Neutralisation* ab, den die verschiedenen Doppelbindungen erreicht haben, denn er ist bei den Benzolderivaten verhältnismäßig schwach, bei den Dihydrobenzolen dagegen sehr ausgeprägt.

Nur wenn Doppelbindungen *im Ring* liegen, wird ihre optische Wirkung geschwächt; die *semicyclische* Doppelbindung verhält sich gerade umgekehrt. Auch die charakteristische Neutralisierung konjugierter Doppelbindungen findet nur statt, wenn sie sich *sämtlich* im Ring befinden, und ihr Gleichgewicht durch keine *semi-* oder *extra*cyclische Doppelbindung gestört wird.

Aus alledem folgt, daß im Gegensatz zu früheren Anschauungen *Doppelbindungen in offener und in geschlossener Kette optisch nicht gleichwertig sind.* Die spektrochemische Wirkung cyclischer Doppelbindungen ist ganz allgemein *geringer* als die von Äthylenbindungen; das bedeutet aber im Sinne der bekannten Theorie, nach der die Molrefraktion ein Ausdruck für das wahre Molekularvolumen ist, daß zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome in einem Ring weniger Raum erfüllen als in einer offenen Kette, eine Vorstellung, die ohne weiteres einleuchtet. Ebenso verständlich ist, daß die Beschaffenheit des Ringes, d. h. seine Größe und Spannungsverhältnisse, und die

Digitized by Google

Zahl der im Ringe befindlichen Doppelbindungen von Einfluß auf die Raumerfüllung sein werden, so daß das Refraktions- und Dispersionsäquivalent einer cyclischen Doppelbindung keine völlig konstante Größe ist. Je nachdem dann diese Doppelbindungen nach ihrer Zahl und Lage in einem gegebenen Ringsystem ihre verfügbaren Affinitätswerte mehr oder weniger vollkommen neutralisieren können, rufen sie die verschiedenen spektrochemischen Wirkungen hervor, die in dieser Arbeit dargelegt worden sind.

Eine Stütze finden diese Anschauungen in dem *thermischen* Verhalten ungesättigter Ringverbindungen. Daß Doppelbindungen im Ring thermisch nicht gleichwertig mit Äthylenbindungen sind, steht fest, denn die Verbrennungswärmen aromatischer wie hydroaromatischer Körper sind durchweg niedriger als die entsprechend gebauter Olefinderivate. Daraus folgt aber, wie aus den spektrochemischen Erscheinungen, daß die cyclischen Doppelbindungen geringere Mengen unverbrauchter Affinität enthalten als die Äthylenbindungen. Der bekannte irrtümliche Schluß, zu dem Thomsen auf Grund seiner thermochemischen Untersuchungen hinsichtlich der Konstitution des *Benzols* gelangte, beruht darauf, daß er beide Arten von Doppelbindungen willkürlich als thermisch gleichwertig annahm.

Allerdings haben auch später einzelne Forscher, wie z. B. Lemoult[1]), an der Ansicht festgehalten, daß die Verbrennungswärme des Benzols das Vorhandensein von neun einfachen Bindungen in seinem Molekül beweise. Aber Lemoult schließt aus seinen Berechnungen gleichzeitig, daß auch im *Dihydrobenzol* keine Doppelbindungen, sondern acht einfache Bindungen bestehen, und *Tetrahydrobenzol* sich thermisch so verhalte, als wenn es sieben einfache Bindungen besäße. Da aber im letzten Fall die Annahme einer Doppelbindung notgedrungen

[1]) Ann. chim. phys. [8] **1**, 508 ff. (1904).

Digitized by Google

nicht zu vermeiden ist, so fällt damit Lemoults ganze Schlußfolgerung zusammen, denn wenn im Falle des Tetrahydrobenzols *eine* Doppelbindung zufällig den thermischen Wert von *zwei* einfachen Bindungen besitzt, so können ebensogut die im Dihydrobenzol und Benzol vorhandenen *zwei* und *drei* Doppelbindungen thermisch *vier* und *sechs* Einzelbindungen entsprechen.

Vom spektrochemischen Standpunkt aus muß nach allem, was wir über die optischen Eigenschaften der Benzolderivate einerseits und der bi- und tricyclischen Körper mit inneren Bindungen andererseits wissen, das Vorhandensein von *festen Querbindungen* im Benzol als ausgeschlossen bezeichnet werden, und das chemische Verhalten der aromatischen Verbindungen widerspricht dieser Annahme nicht minder. Es fragt sich also nur noch, wenn man von Raumformeln absieht, ob etwa das Symbol mit *zentrischen* Bindungen dem Kekuléschen Schema vorzuziehen sei.

Soweit die Spektrochemie auf diese Frage eine Antwort zu geben vermag, fällt sie *verneinend* aus.[1]) Es ist gezeigt worden, daß das Benzol in optischer Beziehung keine singuläre Erscheinung ist, sondern daß es nur einen Sonderfall einer allgemeinen Regel darstellt und mit anderen ringförmigen Verbindungen, deren Moleküle sicher keine zentrischen Valenzen besitzen, durch mannigfache Übergänge verbunden ist. Die Exaltationen, die mit wachsender Zahl von Substituenten bei den Homologen des Benzols immer stärker hervortreten, sind ohne weiteres verständlich, wenn man sie, wie bei anderen ungesättigten cyclischen Substanzen, auf die durch die Substitution verminderte Neutralisierung der Doppelbindungen zurückführt. Das Schema mit zentrischen Valenzen gibt für diese Erscheinung keine Erklärung, und noch weniger für die wichtige Tatsache, daß Benzolderivate mit einer α-ständigen Doppelbindung in einer

[1]) Vgl. Eisenlohr, Spektrochemie, S. 107 (1912).

Digitized by Google

Seitenkette sich wie offenkettenförmige Verbindungen mit einer Konjugation verhalten. Denn daraus folgt, daß entweder im Benzol Doppelbindungen bereits bestehen, oder beim Zutritt eines ungesättigten Substituenten gebildet werden, daß also beispielsweise im Styrol, Benzaldehyd, Acetophenon usw. eine andere Verteilung der Valenzen im Ring herscht wie in der Stammsubstanz, wenn man in dieser zentrische Valenzen annimmt. Man käme damit zu der, besonders von H. Kauffmann vertretenen, Ansicht, daß in den einzelnen Benzolderivaten der Kern verschiedene Zustände annehmen könne.

Nun scheint allerdings das Benzol unter den Ringverbindungen eine Ausnahmestellung dadurch einzunehmen, daß bei ihm die „physikalische" Neutralisation mit einer „chemischen" verbunden ist, die bei anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen fehlt. Auf diesen Punkt hat namentlich Willstätter[1]) bei einem Vergleich seines interessanten *Octatetraens* mit dem Benzol nachdrücklich hingewiesen. Indessen ist seine Beweisführung dafür, daß die Absättigung der vierten Valenzen im Benzol *nur eine zentrische* sein könne, nicht zwingend. Gewiß sind die Unterschiede im Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe bei der Anlagerung von Wasserstoff oder Brom, gegen Kaliumpermanganat und andere chemische Agenzien sehr weitgehend. Aber ähnlich großen Unterschieden begegnet man auch bei hydroaromatischen Substanzen mit unzweifelhaften Doppelbindungen, denn manche Körper dieser Art werden auffallend schwer von Permanganat angegriffen, andere nehmen nur träge Wasserstoff auf, während wieder andere mit spielender Leichtigkeit oxydiert und reduziert werden. Und nicht anders steht es bei den Abkömmlingen des Benzols selber. Bekanntlich weisen schon die höheren Homologen in mancher Hinsicht gesteigerte Reaktionsfähigkeit auf, was gut zu ihrem, auf eine Verminderung der Neutralisation hin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3428 (1911).

Digitized by Google

deutenden spektrochemischen Verhalten stimmt. Vor allem aber gehören die Phenole und Aniline zu den verwandlungsfähigsten Substanzen, die wir kennen, und die meisten ihrer Umsetzungen beruhen nach den heutigen Anschauungen auf vorhergehenden Anlagerungen. Formeln mit zentrischen Valenzen werden dieser Tatsache nicht gerecht; man müßte daher wieder zu der Annahme von verschiedenen Zuständen des Benzolkerns greifen.

Zugunsten dieser Theorie läßt sich manches anführen, *notwendig* ist sie aber nicht, vielmehr reicht das alte Kekulésche Schema, wenn man es im Lichte der neueren Forschung, namentlich der Lehre von den Partialvalenzen betrachtet, aus. Das Benzol stellt unter den Ringkohlenwasserstoffen nicht einen Ausnahmefall ganz eigenartiger Valenzanordnung dar, sondern nur einen *Grenzfall*, insofern in ihm die in jedem ungesättigten Gebilde vorhandenen Affinitätsreste den möglichst vollkommenen Ausgleich gefunden haben. *Spektrochemie* und *Thermochemie*, die beiden physikalisch-chemischen Forschungsmethoden, die bis jetzt auf dem Gebiet der organischen Chemie über das größte Material an genauen, zahlenmäßig vergleichbaren Daten verfügen, sprechen beide dagegen, daß das Benzol von seinen Hydrierungsprodukten dem innersten Wesen nach verschieden sei[1]), und darüber hinaus beweist die Spektrochemie, daß zwischen dem Benzol und den verschiedenen Klassen seiner Substitutionsprodukte stetige Übergänge vorhanden sind, wie es auch in chemischer Beziehung der Fall ist.

Der Gesamtheit der physikalischen und chemischen Tatsachen paßt sich die Benzolformel mit drei Doppelbindungen am besten an, da sie als die wandlungsfähigste erscheint. Es ist ja der Hauptvorzug der Gedanken über das Wesen der Doppelbindungen und der Partialvalenzen, die Thiele in die Wissenschaft eingeführt hat, daß unsere Formeln durch sie ein gut Teil ihrer ursprüng-

[1]) Dieser Standpunkt ist auch von Brühl jederzeit vertreten worden; vgl. besonders Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 201 ff. (1894).

Digitized by Google

lichen Starrheit verloren haben. Wie weit sich in jedem Fall die nach Verkettung der Atome verfügbar bleibenden Affinitätsreste untereinander absättigen, hängt von so vielen Faktoren ab, daß sich unter den äußerlich gleich erscheinenden Symbolen der Doppelstriche die größten Unterschiede des wirklichen Sättigungsgrades verbergen können. Vollkommen lassen sich diese Verschiedenheiten zurzeit durch Formeln mit Partialvalenzen noch nicht zum Ausdruck bringen, und es fehlt auch bekanntlich nicht an Beobachtungen, die den von Thiele aufgestellten Regeln widersprechen. Aber der bereits erzielte Fortschritt ist unverkennbar; es empfiehlt sich daher, den eingeschlagenen Weg fortzusetzen, zumal die Vorstellung von Partialvalenzen und deren Wirkung sich ungezwungen aus der älteren Valenzlehre ableiten läßt, während die Annahme von zentrischen Valenzen, so anregend und fördernd sie auch auf die Wissenschaft gewirkt hat, doch im Widerspruch zu unseren theoretischen Grundanschauungen steht.

Bei einem Teil dieser Untersuchungen habe ich mich der trefflichen Unterstützung von Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer zu erfreuen gehabt, dem ich hierfür herzlich danke.

Experimentelles.

I. Kohlenwasserstoffe.

Penten-2, $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CH_3$, 70,08.

Das als Ausgangsmaterial dienende *Diäthylcarbinol* stellte man sich teils aus Propionaldehyd, teils aus Ameisensäureäthylester mit Magnesiumbromäthyl dar. Das letztere Verfahren ist vorteilhafter. Zur Reinigung wurde das Carbinol nach der Vorschrift von Grignard[1]) mehrfach rektifiziert, durch Schütteln mit Wasser von beigemengtem Äthylalkohol befreit und zum Schluß über Bariumoxyd destilliert.

[1]) Ann. de l'Univ. de Lyon, Nouv. Ser., Fasc. 6, 65 (1901).

Digitized by Google

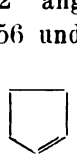
Zur Umwandlung in das entsprechende *Jodid* sättigte man das Carbinol unter Kühlung mit Jodwasserstoffgas, goß das Reaktionsprodukt, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, in Wasser und arbeitete es in der üblichen Weise auf.

Die Abspaltung von Jodwasserstoff geschah nach den Angaben von Wagner und Saytzeff[1]), indem man das Jodid in eine kochende Lösung des gleichen Gewichtes Ätzkali in der $1^1/_2$ fachen Menge Alkohol eintropfen ließ. Das aufgefangene *Penten* ging bei der Rektifikation konstant bei 36—37° über und war völlig halogenfrei.

$d_4^{14,5} = 0{,}6576$; daraus $d_4^{14,7} = 0{,}6574$. — $d_4^{20} = 0{,}653$. — $n_\alpha = 1{,}38141$, $n_D = 1{,}38354$, $n_\beta = 1{,}38998$, $n_\gamma = 1{,}39530$ bei 14,7°. — $n_D^{20} = 1{,}3812$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{10}	24,67	24,82	0,49	0,77
Gef.	24,77	24,90	0,50	0,80
EM	+ 0,10	+ 0,08	+ 0,01	+ 0,03
EΣ	+ 0,14	+ 0,11	+ 2 %	+ 4 %

Die gefundenen Werte stimmen genügend mit den Zahlen überein, die van Risseghem[2]) an einem Präparat erhielt, das durch Abspaltung von Wasser aus dem Diäthylcarbinol gewonnen worden war, denn aus seinen bei 11,0° und 17,2° angestellten Beobachtungen berechnet sich $d_4^{14,7} = 0{,}656$ und $n_D^{14,7} = 1{,}383$.

Cyclopenten,  , 86,08.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs diente *Cyclopentanol*, das nach der Vorschrift von Wislicenus und Hentzschel[3]) durch Einwirkung von Natrium auf eine mit Wasser gesättigte

[1]) Diese Annalen **175**, 373 (1875).
[2]) Zentralbl. **1914**, II, 304.
[3]) Diese Annalen **275**, 322 (1893).

Digitized by Google

Lösung von Cyclopentanon in *alkoholfreiem*[1]) Äther in guter Ausbeute erhalten wurde.

Das Präparat siedete bei 140,6—140,8° (F. i. D.), während jene Forscher den Siedepunkt bei 139° fanden.

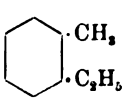
$d_4^{12,85} = 0{,}9535$; daraus $d_4^{13,05} = 0{,}9533$. — $d_4^{20} = 0{,}947$. — W. u. H.: 0,940. — $n_\alpha = 1{,}45387$, $n_D = 1{,}45600$, $n_\beta = 1{,}46169$, $n_\gamma = 1{,}46649$ bei 13,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4529$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}O$	24,51	24,61	0,36	0,59
Gef.	24,45	24,55	0,36	0,58
EM	− 0,06	− 0,06	± 0,00	− 0,01
EΣ	− 0,07	− 0,07	± 0%	− 2%

Zur Umwandlung in den Kohlenwasserstoff erwärmte man den Alkohol gelinde mit Phosphorpentoxyd. Das *Cyclopenten* siedete konstant bei 43,6—43,8°; Wislicenus[2]) fand den Siedepunkt bei 45°, Filipow[3]) bei 44,1—44,6°.

$d_4^{6,75} = 0{,}7864$; daraus $d_4^{7,1} = 0{,}7861$. — $d_4^{20} = 0{,}776$; Harries und Tank[4]): 0,771, Filipow: 0,773. — $n_\alpha = 1{,}42818$, $n_D = 1{,}43052$, $n_\beta = 1{,}43746$, $n_\gamma = 1{,}44306$ bei 7,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4247$; H. u. T.: 1,4181, F.: 1,4209.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_8	22,49	22,62	0,445	0,71
Gef.	22,28	22,39	0,42	0,68
EM	− 0,21	− 0,23	− 0,025	− 0,03
EΣ	− 0,31	− 0,34	− 6%	− 4%

o-Äthyltoluol,  , 120,10.

Der Körper wurde nach den Angaben von Claus und Mann[5]) aus o-Bromtoluol und Bromäthyl dargestellt und durch mehrfache Rektifikation gereinigt. Obwohl das Präparat keine Reaktion auf Halogen gab, wurde

[1]) Vgl. Harries und Wagner, diese Annalen **410**, 35 (1915).
[2]) Diese Annalen **275**, 330 (1893).
[3]) Zentralbl. **1915**, I, 1057.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1703 (1908).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1122 (1885).

Digitized by Google

es nach der ersten optischen Untersuchung noch einmal über Natrium destilliert, da die gefundenen Molrefraktionen niedriger waren, als sie bei Benzolderivaten zu sein pflegen. Doch bestätigte die erneute Untersuchung vollkommen die Ergebnisse der ersten.

Den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs geben Claus und Mann zu 158—159° an; nach einer späteren Beobachtung von Claus und Pieszcek[1]) liegt er bei 160°. Ich fand ihn bei 162°.

I. $d_4^{12,1} = 0{,}8884$. — $d_4^{20} = 0{,}882$.[2]) — $n_\alpha = 1{,}50260$, $n_D = 1{,}50656$, $n_\beta = 1{,}51793$, $n_\gamma = 1{,}52741$ bei 12,1°. — $n_D^{20} = 1{,}5030$.

II. $d_4^{11,5} = 0{,}8884$; daraus $d_4^{11,4} = 0{,}8885$. — $d_4^{20} = 0{,}882$. — $n_\alpha = 1{,}50301$, $n_D = 1{,}50705$, $n_\beta = 1{,}51834$, $n_\gamma = 1{,}52789$ bei 11,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5032$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12} =	39,88	40,16	0,91	1,46
Gef. I.	39,94	40,20	1,02	1,65
Gef. II.	39,96	40,23	1,02	1,65
EM (Mittel)	+ 0,07	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,19
$E\Sigma$ „	+ 0,06	+ 0,05	+ 12 %	+ 13 %

II. Äthylenoxyd und Derivate.

Äthylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$, 44,03.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde über scharf getrocknetem Natronkalk destilliert und das konstant bei etwa 13° Übergehende für die Bestimmungen verwendet. Die Dichtebestimmungen ergaben $d_4^{6,05} = 0{,}8922$ und 0,8929; Würtz[3]) fand $d^0 = 0{,}895$ und 0,898;

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3088 (1886).

[2]) Claus und Mann fanden $d^{16} = 0{,}8731$, woraus sich $d_4^{20} = 0{,}869$ berechnet. Diese Beobachtung kann nicht richtig sein, da nach ihr die Verbindung ungefähr dieselbe Dichte haben würde, wie das p-Äthyltoluol, während die *ortho*-Derivate unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen regelmäßig spezifisch schwerer sind, als ihre Ortsisomeren.

[3]) Jahresber. für **1863**, 304.

Digitized by Google

Perkin sen.[1]) $d_4^7 = 0{,}88654$. In Anbetracht der Schwierigkeiten, die die Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer so flüchtigen Substanz bietet, darf die Übereinstimmung der einzelnen Beobachtungen als genügend bezeichnet werden.

Im folgenden sind unter I und II die Werte zweier eigener Beobachtungsreihen verzeichnet, unter III die Zahlen, die sich aus Perkins Daten berechnen.

I. $d_4^{6,05} = 0{,}8922$; daraus $d_4^{6,4} = 0{,}8918$. — $n_\alpha = 1{,}36232$, $n_D = 1{,}36440$, $n_\beta = 1{,}36847$, $n_\gamma = 1{,}37225$ bei 6,4°.

II. $d_4^{6,05} = 0{,}8929$; daraus $d_4^{6,4} = 0{,}8896$.[2]) — $n_\alpha = 1{,}35819$, $n_D = 1{,}35988$, $n_\beta = 1{,}36411$, $n_\gamma = 1{,}36759$ bei 8,4°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_3H_4O^c$		10,83	10,88	0,15	0,25
Gef.	I	10,96	11,01	0,16	0,27
	II	10,87	10,92	0,16	0,26
	III	10,91	10,95	0,16	0,25
EM (Mittel)		+ 0,08	+ 0,08	+ 0,01	+ 0,01
EΣ („)		+ 0,18	+ 0,18	+ 7 %	+ 4 %

Epichlorhydrin, $CH_2—CH—CH_2Cl$ (O), 92,50.

Es wurde ein frisch destilliertes Kahlbaumsches Präparat untersucht. Unter II finden sich die Werte der Brühlschen Beobachtungen.[3])

I. $d_4^{11,45} = 1{,}1928$; daraus $d_4^{11,55} = 1{,}1927$. — $d_4^{20} = 1{,}184$; Br.: 1,180. — $n_\alpha = 1{,}43990$, $n_D = 1{,}44195$, $n_\beta = 1{,}44784$, $n_\gamma = 1{,}45264$ bei 11,55°. — $n_D^{20} = 1{,}4382$; Br.: 1,4379.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_3H_5OCl		20,27	20,36	0,31	0,50
Gef.	I	20,44	20,52	0,32	0,51
	II	20,47	20,56	0,32	0,50
EM (Mittel)		+ 0,19	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,005
EΣ „		+ 0,20	+ 0,19	+ 3 %	+ 1 %

[1]) Journ. chem. Soc. **63**, 489 (1893).

[2]) Zur Umrechnung ist der Wert für die Dichteänderung benutzt, der sich aus den Perkinschen Bestimmungen ergibt.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 661 (1891).

Digitized by Google

β-Phenylmethyl-glycidsäuremethylester, $C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{O}{C}}-CH-CO_2CH_3$, 192,08.

Dieses und das folgende Präparat wurden nach dem Verfahren von Claisen[1]) aus Acetophenon, Chloressigsäuremethyl(äthyl)ester und Natriumamid dargestellt.

Siedep.$_{15}$ = 143—146°; Claisen: Siedep.$_{11}$ = 141—143°. — $d_4^{19,6}$ = 1,1233; daraus $d_4^{19,9}$ = 1,1230. — d_4^{20} = 1,123; Claisen: d_{15}^{15} = 1,129; daraus d_4^{20} = 1,123. — n_α = 1,50913, n_D = 1,51319, n_β = 1,52342, n_γ = 1,53246 bei 19,9°. — n_D^{20} = 1,5131.

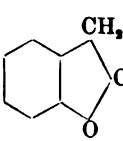
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{12}O_3$"O"F$_3$	50,18	50,50	1,04	1,69
	Gef.	51,09	51,43	1,20	1,96
	EM	+ 0,91	+ 0,93	+ 0,16	+ 0,27
	EΣ	+ 0,47	+ 0,48	+ 15 %	+ 16 %

β-Phenylmethyl-glycidsäureäthylester, $C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{O}{C}}-CH-CO_2C_2H_5$, 206,10.

Siedep.$_{19}$ = 153—155°, Claisen: Siedep.$_{12}$ = 147—149°. — $d_4^{16,6}$ = 1,0937; daraus $d_4^{16,7}$ = 1,0936. — d_4^{20} = 1,091; Claisen: d_{15}^{15} = 1,096; daraus d_4^{20} = 1,091. — n_α = 1,50197, n_D = 1,50603, n_β = 1,51569 bei 16,7°. — n_D^{20} = 1,5045.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für	$C_{12}H_{14}O_2$"O"F$_3$	54,77	55,11	1,11
	Gef.	55,62	56,00	1,28
	EM	+ 0,85	+ 0,89	+ 0,17
	EΣ	+ 0,41	+ 0,43	+ 15 %

III. Cumarane.

Cumaran,  120,06.

Man versuchte zunächst, diese Substanz nach den Angaben von Alexander[2]) durch Reduktion von Cumaron

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 702 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2409 (1892).

Digitized by Google

mit Natrium und siedendem Alkohol darzustellen, wobei in dem alkaliunlöslichen Teil des Reaktionsgemisches unverändertes Cumaron durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure zerstört werden soll. Die auf diesem Wege gewonnenen Präparate boten jedoch keine Gewähr für vollkommene Einheitlichkeit, da sie auch nach wiederholtem Durchschütteln mit Schwefelsäure und erneuter Destillation mit Wasserdampf noch von der Säure gefärbt werden.

Man stellte daher schließlich das Cumaran nach dem Vorgange von Stoermer und Göhl[1]) aus dem *β-Bromäthyläther* des *o-Bromphenols* nach der Fittigschen Methode dar, ein Verfahren, das den Körper zwar in geringer Ausbeute, aber in unbedingter Reinheit liefert. Der genannte Äther zeigte genau den angegebenen Siedepunkt — $Sdp_{16} = 160^0—162^0$ — doch ist die Substanz in reinstem Zustand kein Öl, sondern ein *fester Körper*, der aus Petroläther in kleinen, glasglänzenden, flachen Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 35°—36° krystallisiert. Eine zweimalige Behandlung des Äthers mit Natrium war nicht nötig, da das nach viertägigem Stehen über Natriumdraht erhaltene Produkt bereits vollkommen halogenfrei war. Die Ausbeute betrug, wie angegeben, 10 Proz. vom Gewicht des angewandten Äthers.

Bei der zweiten Destillation ging das Präparat unter 13 mm Druck bei 74—75° über; unter gewöhnlichem Druck siedete es in Übereinstimmung mit den Angaben von Alexander und von Stoermer und Göhl bei 189° bis 190°.

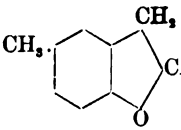
Weniger gut stimmen die Beobachtungen über die Dichte überein, denn Alexander fand $d_{23}^{23} = 1{,}06488$, woraus sich $d_4^{20} = 1{,}065$ berechnet; Stoermer und Göhl geben an $d^{19} = 1{,}0571$ oder $d_4^{20} = 1{,}055$; bei dem neuen Präparat, das sich leicht unterkühlen ließ, war $d_4^{20} = 1{,}074$.

$d_4^{13,3} = 1{,}0800$. — $n_\alpha = 1{,}54485$, $n_D = 1{,}54997$, $n_\beta = 1{,}56374$, $n_\gamma = 1{,}57572$ bei 13,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5727$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2873 (1903).

Digitized by Google

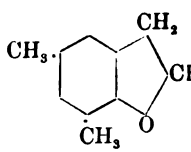
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O	34,74	34,99	0,81	1,30
Gef.	35,14	35,41	1,00	1,63
EM	+ 0,40	+ 0,42	+ 0,19	+ 0,33
EΣ	+ 0,33	+ 0,35	+ 23 %	+ 25 %

4-Methylcumaran,  134,08.

Ein von Hrn. Stoermer zur Verfügung gestelltes Präparat wurde im Vakuum destilliert und darauf untersucht.

Siedep.$_{12}$ = 88—89°. — $d_4^{18,6}$ = 1,0463. — d_4^{20} = 1,045; Stoermer und Göhl[1]): d^{19} = 1,042, woraus d_4^{20} = 1,040. — n_α = 1,53521, n_D = 1,54044, n_β = 1,55351, n_γ = 1,56537 bei 18,6°. — n_D^{20} = 1,5398; St. u. G.: 1,5381.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O$	39,34	39,60	0,88	1,42
Gef.	39,91	40,23	1,13	1,85
EM	+ 0,57	+ 0,63	+ 0,25	+ 0,43
EΣ	+ 0,43	+ 0,47	+ 28 %	+ 30 %

4,6-Dimethylcumaran,  148,10.

Stoermersches Präparat, frisch destilliert.

Siedep.$_{12}$ = 90—92°. — $d_4^{18,8}$ = 1,0262; daraus $d_4^{18,9}$ = 1,0261. — d_4^{20} = 1,025; St. u. G.[2]): d^{19} = 1,029; woraus d_4^{20} = 1,026. — n_α = 1,53069, n_D = 1,53579, n_β = 1,54830, n_γ = 1,55968 bei 18,9°. — n_D^{20} = 1,5353; St. u. G.: 1,5336.

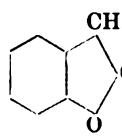
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	43,93	44,22	0,95	1,53
Gef.	44,63	44,99	1,23	2,02
EM	+ 0.70	+ 0,77	+ 0,28	+ 0,49
EΣ	+ 0,47	+ 0,52	+ 29 %	+ 32 %

[1]) a. a. O. S. 2877.

[2]) a. a. O. S. 2877.

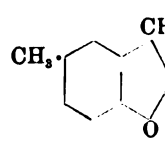
Digitized by Google

Die folgenden fünf Verbindungen, das *1-Methylcumaran* und einige Substitutionsprodukte von ihm, stammen von Hrn. Claisen. Die Stammsubstanz und ihre beiden Methylderivate wurden zunächst im ursprünglichen Zustand untersucht und dann nach einer Destillation unter vermindertem Druck nochmals. Für sämtliche Konstanten wurden vor und nach der Destillation identische oder nahezu identische Werte gefunden, was für die vorzügliche Reinheit der übersandten Präparate spricht. Im folgenden sind nur die zweiten Beobachtungsreihen wiedergegeben. Bei den beiden anderen Abkömmlingen des Methylcumarans begnügte man sich mit der Untersuchung der ursprünglichen Präparate.

1-Methylcumaran,  134,08.

Siedep.$_{14}$ = 82—83°. — $d_4^{18,7}$ = 1,0363. — d_4^{20} = 1,031. — n_α = 1,52919, n_D = 1,53375, n_β = 1,54678, n_γ = 1,55800 bei 18,7°. — n_D^{20} = 1,5309.

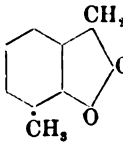
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O$	39,34	39,60	0,88	1,42
Gef.	39,91	40,20	1,11	1,80
EM	+ 0,57	+ 0,60	+ 0,23	+ 0,38
EΣ	+ 0,43	+ 0,45	+ 26%	+ 27%

1,4-Dimethylcumaran,  148,10.

Siedep.$_{14}$ = 99—99,5°. — $d_4^{18,8}$ = 1,0144; daraus $d_4^{18,7}$ = 1,0145. — d_4^{20} = 1,009. — n_α = 1,52331, n_D = 1,52792, n_β = 1,54044, n_γ = 1,55162 bei 18,7°. — n_D^{20} = 1,5251.

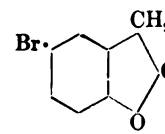
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	43,93	44,22	0,95	1,53
Gef.	44,62	44,95	1,21	2,00
EM	+ 0,69	+ 0,73	+ 0,26	+ 0,47
EΣ	+ 0,47	+ 0,49	+ 27%	+ 31%

Digitized by Google

1,6-Dimethylcumaran,  148,10.

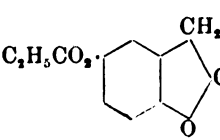
Siedep.$_{13}$ = 92—92,5°. — $d_4^{13,6}$ = 1,0150; daraus $d_4^{13,8}$ = 1,0148. — d_4^{20} = 1,009. — n_α = 1,52509, n_D = 1,52967, n_β = 1,54211, n_γ = 1,55293 bei 13,8°. — n_D^{20} = 1,5269.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	43,93	44,22	0,95	1,53
Gef.	44,73	45,06	1,21	1,97
EM	+ 0,80	+ 0,84	+ 0,26	+ 0,44
EΣ	+ 0,54	+ 0,57	+ 27 %	+ 29 %

1-Methyl-4-bromcumaran,  212,99.

Siedep.$_{744}$ = 261—262° (Claisen). — $d_4^{14,45}$ = 1,4581. — d_4^{20} = 1,451. — n_α = 1,56684, n_D = 1,57270, n_β = 1,58670, n_γ = 1,59943 bei 14,4°. — n_D^{20} = 1,5702.

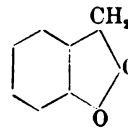
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_9OBr	46,93	47,25	1,05	1,71
Gef.	47,71	48,11	1,36	2,22
EM	+ 0,78	+ 0,86	+ 0,31	+ 0,51
EΣ	+ 0,37	+ 0,40	+ 30 %	+ 30 %

1-Methylcumaran-4-carbonsäureäthylester,  206,11.

Siedep.$_{15}$ = 167—168° (Claisen). — $d_4^{14,4}$ = 1,1178; daraus $d_4^{14,3}$ = 1,1179. — d_4^{20} = 1,112. — n_α = 1,53045, n_D = 1,53626, n_β = 1,55037, n_γ = 1,56357 bei 14,3°. — n_D^{20} = 1,5337.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	54,77	55,11	1,11	1,80
Gef.	56,99	57,51	1,78	2,92
EM	+ 2,22	+ 2,40	+ 0,67	+ 1,14
EΣ	+ 1,08	+ 1,16	+ 60 %	+ 63 %

Digitized by Google

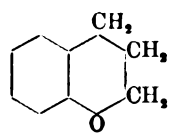
Hydrocumarilsäure-äthylester[1]),  192,10.

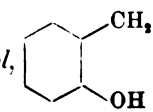
Cumarilsäure wurde mit Natriumamalgam reduziert und die hydrierte Säure mit Alkohol und Schwefelsäure verestert.

Sdp. = 273°. — $d_4^{4,0} = 1{,}1541$; daraus $d_4^{3,9} = 1{,}1542$. — $d_4^{20} = 1{,}148$. — $n_\alpha = 1{,}52103$, $n_D = 1{,}52502$, $n_\beta = 1{,}53617$, $n_\gamma = 1{,}54577$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5243$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	50,18	50,50	1,04	1,69
Gef.	50,68	51,01	1,23	2,00
EM	+ 0,50	+ 0,51	+ 0,19	+ 0,31
EΣ	+ 0,26	+ 0,27	+ 18%	+ 18%

IV. Chromane.

Chroman,  134,08.

Zunächst verwandelte man Cumarin nach dem Semmlerschen Verfahren[2]) durch Kochen mit der 20fachen Menge Amylalkohol und der 3fachen Menge Natrium in den *o-Oxydihydrozimtalkohol,*  . Die Ausbeute an einmal überdestilliertem Produkt betrug in Übereinstimmung mit Semmlers Angabe 60 Proz. d. Th. Bei der zweiten Destillation siedete die Substanz unter 12 mm Druck bei 177—179°; Semmler fand den gleichen Siedepunkt bei 8 mm Druck.

Den Angaben Semmlers über die Eigenschaften des Körpers sei hinzugefügt, daß er ein äußerst zähflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl ist, das sich in Wasser etwas löst und mit Eisenchlorid eine blauviolette

[1]) **Fittig und Ebert,** diese Annalen **216,** 168 (1883).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39,** 2855 (1906).

Digitized by Google

Färbung gibt. Sein *Benzoat* schmilzt, wie schon Semmler fand, bei 99—100°.

Da Semmler keine Analyse der Verbindung angibt, wurden mehrere Verbrennungen ausgeführt, doch fielen die Kohlenstoffwerte regelmäßig etwas zu hoch aus, obwohl die Präparate sorgfältig fraktioniert waren.

I. 0,2262 g gaben 0,5954 CO_2 und 0,1594 H_2O.
II. 0,1831 g „ 0,4812 CO_2 „ 0,1278 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	71,0	71,8	71,7
H	8,0	7,9	7,8

$d_4^{15,1} = 1{,}1258$; daraus $d_4^{15,0} = 1{,}1259$. — $d_4^{20} = 1{,}121$; Semmler: 1,127. — $n_\alpha = 1{,}55121$, $n_D = 1{,}55576$, $n_\beta = 1{,}56805$, $n_\gamma = 1{,}57881$ bei 15,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5535$; Semmler: 1,5598.

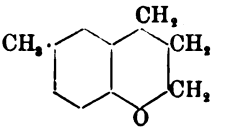
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O_2$	42,93	43,21	0,92	1,49
Gef.	43,12	43,41	1,08	1,76
EM	+ 0,19	+ 0,20	+ 0,16	+ 0,27
EΣ	+ 0,12	+ 0,13	+ 17%	+ 18%

Zur Überführung in das *Chroman* wurde der Alkohol nach Semmler mit alkoholischer Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt befreite man durch Schütteln mit Natronlauge von etwas unverändertem Ausgangsmaterial und rektifizierte es dann im Vakuum. Die reine Verbindung gab weder mit Eisenchlorid, noch mit konz. Schwefelsäure eine Färbung.

$Sdp_{12} = 95—95{,}5°$; Semmler: $Sdp_5 = 93{,}5°$. — $d_4^{14,1} = 1{,}0697$. — $d_4^{20} = 1{,}064$; Semmler: 1,057. — $n_\alpha = 1{,}54601$, $n_D = 1{,}55063$, $n_\beta = 1{,}56376$, $n_\gamma = 1{,}57526$ bei 14,1°. — $n_D^{20} = 1{,}5480$; Semmler: 1,5444.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O$	39,34	39,60	0,88	1,42
Gef.	39,69	39,97	1,07	1,75
EM	+ 0,35	+ 0,37	+ 0,19	+ 0,33
EΣ	+ 0,26	+ 0,28	+ 22%	+ 23%

Digitized by Google

5-Methylchroman,  · 148,10.

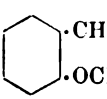
Ein Präparat dieser Verbindung wurde von Herrn Claisen zur Verfügung gestellt.

$Sdp_{747} = 234{,}5-235{,}5°$ (Claisen). — $d_4^{14,3} = 1{,}0374$. — $d_4^{20} = 1{,}032$. — $n_\alpha = 1{,}53692$, $n_D = 1{,}54205$, $n_\beta = 1{,}55437$, $n_\gamma = 1{,}56547$ bei 14,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5395$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	43,93	44,22	0,95	1,53
Gef.	44,58	44,98	1,20	1,95
EM	+ 0,65	+ 0,71	+ 0,25	+ 0,42
EΣ	+ 0,44	+ 0,48	+ 26%	+ 27%

V. Phenoläther.

Mit Ausnahme weniger Präparate, die im Handel genügend rein zu haben sind und nur noch einmal vor der Untersuchung destilliert wurden, stellte man die Äther aus den reinen Phenolen, Natriummethylat oder -äthylat und Jodmethyl bzw. Jodäthyl dar. Die Rohprodukte schüttelte man in allen Fällen in ätherischer Lösung erst mit Natriumthiosulfatlösung und dann so oft mit 30 prozentiger Kalilauge durch, bis beim Ansäuern in dem alkalischen Auszug keine Trübung mehr auftrat. Die meisten Präparate wurden zum Schluß, auch wenn sich kein Halogen in ihnen nachweisen ließ, noch einmal über Natrium destilliert, wodurch die letzten Spuren färbender Beimengungen zerstört wurden.

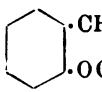
o-Kresolmethyläther,  , 122,08.

Siedep.$_{14}$ = 63—64°. — $d_4^{15,45} = 0{,}9853$; daraus $d_4^{15,3} = 0{,}9854$. — $d_4^{20} = 0{,}981$; Perkin sen.:[1]) 0,980. — $n_\alpha = 1{,}51447$, $n_D = 1{,}51888$, $n_\beta = 1{,}53150$, $n_\gamma = 1{,}54238$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5168$.

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1187 (1896).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O$	36,92	37,19	0,85	1,36
Gef.	37,33	37,60	1,03	1,68
EM	+ 0,41	+ 0,41	+ 0,18	+ 0,32
EΣ	+ 0,34	+ 0,34	+ 21%	+ 24%

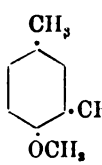
o-Kresoläthyläther,  , 136,10.

Präparat I war von der Firma Kahlbaum bezogen, Präparat II frisch dargestellt.

I. Siedep. = 184—185°. — $d_4^{11,6} = 0{,}9622$. — $d_4^{20} = 0{,}955$. — $n_\alpha = 1{,}50476$, $n_D = 1{,}50893$, $n_\beta = 1{,}52080$, $n_\gamma = 1{,}53086$ bei 11,6°. — $n_D^{20} = 1{,}5052$.

II. Siedep.$_{12}$ = 69,6—70,2°. — $d_4^{13,3} = 0{,}9592$; daraus $d_4^{13,6} = 0{,}9589$. — $d_4^{20} = 0{,}953$. — $n_\alpha = 1{,}50383$, $n_D = 1{,}50791$, $n_\beta = 1{,}51974$, $n_\gamma = 1{,}52987$ bei 13,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5050$.

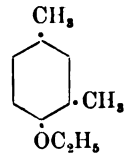
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O$		41,52	41,80	0,92	1,48
Gef.	I	41,94	42,23	1,12	1,81
	II	42,02	42,30	1,11	1,82
EM (Mittel)		+ 0,46	+ 0,47	+ 0,20	+ 0,34
EΣ	„	+ 0,34	+ 0,35	+ 22%	+ 23%

as. m-Xylenolmethyläther,  , 136,10.

Siedep. = 190—191°. — $d_4^{13,45} = 0{,}9691$; daraus $d_4^{12,85} = 0{,}9696$. — $d_4^{20} = 0{,}963$. — $n_\alpha = 1{,}51298$, $n_D = 1{,}51730$, $n_\beta = 1{,}52967$, $n_\gamma = 1{,}54023$ bei 12,85°. — $n_D^{20} = 1{,}5141$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O$	41,52	41,80	0,92	1,48
Gef.	42,19	42,49	1,15	1,87
EM	+ 0,67	+ 0,69	+ 0,23	+ 0,39
EΣ	+ 0,49	+ 0,51	+ 25%	+ 26%

Digitized by Google

as. m-Xylenoläthyläther,  , 150,11.

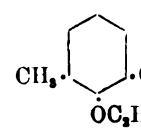
Der Körper ist ein farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 202—203° siedet.

I. 0,1517 g gaben 0,4410 CO_2 und 0,1276 H_2O.
II. 43,99 mg „ 129,0 CO_2 und 35,9 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef. I	Gef. II
C	80,0	79,3	80,0
H	9,4	9,4	9,1

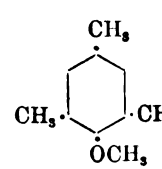
$d_4^{13,8} = 0,9488$; daraus $d_4^{13,95} = 0,9487$. — $d_4^{20} = 0,943$. — $n_\alpha = 1,50297$, $n_D = 1,50692$, $n_\beta = 1,51874$, $n_\gamma = 1,52872$ bei 13,95°. — $n_D^{20} = 1,5042$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O$	46,12	46,42	0,99	1,59
Gef.	46,77	47,08	1,28	2,01
EM	+ 0,65	+ 0,66	+ 0,24	+ 0,42
EΣ	+ 0,43	+ 0,44	+ 24%	+ 26%

vic. m-Xylenoläthyläther,  , 150,11.

Siedep. = 195,5—196,5° (F. i. D.); Gattermann:[1]) 194,5°. — $d_4^{13,9} = 0,9420$. — $d_4^{20} = 0,937$. — $n_\alpha = 1,49337$, $n_D = 1,49694$, $n_\beta = 1,50780$, $n_\gamma = 1,51666$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1,4942$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O$	46,12	46,42	0,99	1,59
Gef.	46,34	46,63	1,15	1,84
EM	+ 0,22	+ 0,21	+ 0,16	+ 0,25
EΣ	+ 0,15	+ 0,14	+ 16%	+ 16%

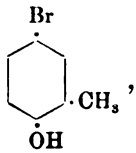
Mesitolmethyläther,  , 150,11.

[1]) Diese Annalen **357**, 363 (1907).

Digitized by Google

Siedep. = 203—204°; Biedermann und Ledoux[1]): 200° bis 203°. — $d_4^{4,5} = 0{,}9530$; daraus $d_4^{4,4} = 0{,}9531$. — $d_4^{20} = 0{,}948$. — $n_\alpha = 1{,}50161$, $n_D = 1{,}50553$, $n_\beta = 1{,}51672$, $n_\gamma = 1{,}52615$ bei 14,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5030$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O^{\cdot}\Gamma_3$	46,12	46,42	0,99	1,59
Gef.	46,45	46,76	1,18	1,90
EM	+ 0,33	+ 0,34	+ 0,19	+ 0,31
EΣ	+ 0,22	+ 0,23	+ 19%	+ 20%

p-Brom-o-kresoläthyläther, 

, 215,01.

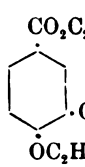
Das *p-Brom-o-kresol* wurde nach der Vorschrift von Claus und Jackson[2]) durch Bromieren von o-Kresol in chloroformischer Lösung bei Gegenwart von Eisendraht dargestellt. Es besaß den angegeben Schmelzpunkt 64°. Der *Äthyläther*, ein farbloses Öl, siedete unter gewöhnlichem Druck bei 238—240°, wobei das meiste bei 239° überging.

0,1772 g gaben 0,1557 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{11}OBr$	Gef.
Br	37,2	37,4

$d_4^{11,55} = 1{,}3590$; daraus $d_4^{11,35} = 1{,}3592$. — $d_4^{20} = 1{,}348$. — $n_\alpha = 1{,}54387$, $n_D = 1{,}54858$, $n_\beta = 1{,}56186$, $n_\gamma = 1{,}57332$ bei 11,35°. — $n_D^{20} = 1{,}5447$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{11}O^{\cdot}Br^{=}{}_3$	49,11	49,45	1,10	1,77
Gef.	49,93	50,29	1,36	2,22
EM	+ 0,82	+ 0,84	+ 0,26	+ 0,45
EΣ	+ 0,38	+ 0,39	+ 24%	+ 25%

3-Methyl-4-äthoxybenzoesäureäthylester-1. (6-Äthoxy-m-toluylsäureäthylester), 

, 208,13.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 60 (1875).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 324 (1888).

Digitized by Google

Zur Herstellung dieser Verbindung führte man zunächst die 6-Oxy-m-toluylsäure durch Behandlung mit überschüssigem Natriumäthylat und Jodäthyl in den entsprechenden Ätherester über und verseifte diesen zur *3-Methyl-4-äthoxybenzoesäure.* Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 200—201°.

0,1664 g gaben 0,4069 CO_2 und 0,1006 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gef.
C	66,6	66,7
H	6,7	6,8

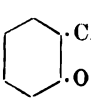
Durch Behandlung mit abs. Alkohol wurde darauf die reine Säure in ihren *Äthylester* zurückverwandelt, ein farbloses Öl, das bei 274—275° (unkorr.) siedet.

0,1558 g gaben 0,3946 CO_2 und 0,1107 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	69,2	69,1
H	7,7	7,9

$d_4^{14,2} = 1,0627$; daraus $d_4^{15,1} = 1,0618$. — $d_4^{20} = 1,057$. — $n_\alpha = 1,51443$, $n_D = 1,51908$, $n_\beta = 1,53259$, $n_\gamma = 1,54428$ bei 15,1°. — $n_D^{20} = 1,5169$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	56,96	57,31	1,16	1,86
Gef.	59,05	59,50	1,75	2,86
EM	+ 2,09	+ 2,19	+ 0,59	+ 1,00
EΣ	+ 1,00	+ 1,05	+ 51 %	+ 54 %

o-Kresoxyessigsäureäthylester,  , 194,11.

Die *freie Säure*, die nach kurzem Erhitzen äquimolekularer Mengen von o-Kresol und Chloressigsäure in Natronlauge beim Ansäuern ausfiel, schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von Mameli[1]) bei 153°. Der daraus mit Alkohol und Schwefelsäure erhaltene Äthylester siedete bei 263,2—263,8° (F. i. D.); Mameli fand den Siedepunkt bei 258—260°.

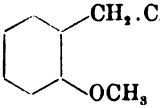
[1]) Zentralbl. **1914**, I, 139.

Digitized by Google

$d_4^{13,1} = 1{,}0846$; daraus $d_4^{12,9} = 1{,}0848$. — $d_4^{20} = 1{,}078$. — $n_\alpha = 1{,}50249$, $n_D = 1{,}50608$, $n_\beta = 1{,}51669$, $n_\gamma = 1{,}52554$ bei 12,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5029$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	52,36	52,69	1,09	1,74
Gef.	52,85	53,17	1,26	2,04
EM	+ 0,49	+ 0,48	+ 0,17	+ 0,30
EΣ	+ 0,25	+ 0,25	+ 16 %	+ 17 %

o-Methoxydihydrozimtsäuremethylester (Methyläthermelilotsäuremethylester),



194,11.

Ein von Herrn Fries zur Verfügung gestelltes Präparat von Melilotsäureanhydrid wurde mit Natronlauge und Dimethylsulfat nach der Vorschrift von Pschorr[1]) methyliert. Da das Reaktionsprodukt Kaliumpermanganat entfärbte, so wurde das entstandene Gemisch von Äthersäure und Ätherester verseift und das Ganze so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe gegen Permanganat beständig war. Die ausgefällte *Methyläthermelilotsäure* schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin bei 87—89°. Perkin sen.[2]) gibt an, daß der Schmelzpunkt der Säure durch Reinigung über das Bariumsalz auf 92° erhöht werden kann; doch vermochten Bertram und Kürsten[3]) dies nicht zu bestätigen, fanden den Schmelzpunkt vielmehr konstant bei 85—86°.

Der *Methylester* wurde aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt und im Vakuum rektifiziert.

$Sdp_{12} = 142{,}5—143°$. — $d_4^{18,4} = 1{,}0954$. — $d_4^{20} = 1{,}084$. — $n_\alpha = 1{,}50848$, $n_D = 1{,}51260$, $n_\beta = 1{,}52320$, $n_\gamma = 1{,}53246$ bei 18,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5119$.

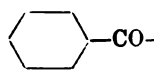
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2073 (1906).
[2]) Journ. chem. Soc. **39**, 416 (1881).
[3]) Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 321 (1895).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	52,36	52,69	1,09	1,74
Gef.	52,87	53,23	1,28	2,08
EM	+ 0,51	+ 0,54	+ 0,19	+ 0,34
EΣ	+ 0,26	+ 0,28	+ 17 %	+ 20 %

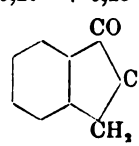
VI. Ketone.

n-Propylphenylketon,  148,10.

Das Keton wurde nach der Perrierschen Methode[1]) dargestellt und über das Semicarbazon — Schmp. 188°[2]) — gereinigt.

Siedep.$_{16}$ = 116°; Klages und Lickroth[3]): Siedep.$_{14}$ = 112°. — $d_4^{18,25}$ = 0,9899. — d_4^{20} = 0,988. — n_α = 1,51581, n_D = 1,52016, n_β = 1,53298, n_γ = 1,54402 bei 18,25°. — n_D^{20} = 1,5194.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	44,48	44,79	0,99	1,59
Gef.	45,18	45,50	1,25	2,05
EM	+ 0,70	+ 0,71	+ 0,26	+ 0,46
EΣ	+ 0,47	+ 0,48	+ 26 %	+ 29 %

α-Hydrindon,  132,06.

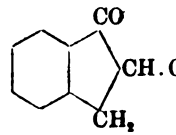
Das nach der Vorschrift von Gabriel[4]) dargestellte Präparat siedete unter 13 mm Druck bei 129° und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther bei 40°.

$d_4^{44,5}$ = 1,0940; daraus $d_4^{44,75}$ = 1,0938. — n_α = 1,55500, n_D = 1,56084, n_β = 1,57655, n_γ = 1,59206 bei 44,75°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8O	37,70	37,97	0,88	1,42
Gef.	38,75	39,08	1,23	2,11
EM	+ 1,05	+ 1,11	+ 0,35	+ 0,67
EΣ	+ 0,80	+ 0,84	+ 40 %	+ 47 %

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 815 (1900).
[2]) Vgl. Sorge, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1074 (1902).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1557 (1899).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2017 (1889).

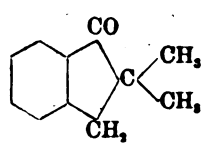
Digitized by Google

β-Methylhydrindon,  , 146,08.

Zuerst bereitete man die Verbindung nach den Angaben von Haller und Bauer[1]) aus Hydrindon, Jodmethyl und Natriumamid. Da jedoch dieses Verfahren keine Gewähr für die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes bot, stellte man ein zweites Präparat aus α-Methylhydrozimtsäure dar, teils direkt durch Behandlung der Säure mit Schwefelsäure[2]), teils über ihr Chlorid mit Aluminiumchlorid[3]). Der reine Körper siedete unter 18 mm Druck scharf bei 125°; Haller und Bauer fanden $Sdp._{16} = 116—120°$.

$d_4^{21,2} = 1{,}0651$; daraus $d_4^{21,0} = 1{,}0653$. — $d_4^{20} = 1{,}066$. — $n_\alpha = 1{,}54812$, $n_D = 1{,}55338$, $n_\beta = 1{,}56820$, $n_\gamma = 1{,}58139$ bei 21,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5538$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O$	42,30	42,59	0,95	1,53
Gef.	43,56	43,91	1,31	2,16
EM	+ 1,26	+ 1,32	+ 0,36	+ 0,63
EΣ	+ 0,86	+ 0,90	+ 38%	+ 41%

β,β-Dimethyl-α-hydrindon,  ; 160,10

Der Körper wurde nach den Angaben von Haller und Bauer (a. a. O.) durch zweimalige Methylierung von α-Hydrindon mit Jodmethyl und Natriumamid in guter Ausbeute gewonnen. Der Schmelzpunkt des Präparats lag, wie angegeben, bei 44—45°; unter gewöhnlichem Druck siedete es bei 232—233°, unter 12 mm bei 113°. Haller und Bauer fanden $Siedep._{15}$ 118—119°.

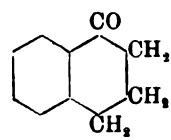
[1]) Compt. rend. **150**, 1475 (1910).
[2]) v. Miller u. Rohde, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1888 (1890).
[3]) Kipping u. Clarke, Journ. chem. Soc. **83**, 915 (1903).

Digitized by Google

Da die Substanz, wie ähnliche Ketone, nach dem Destillieren gern flüssig bleibt, konnte sie in unterkühltem Zustand untersucht werden.

$d_4^{15,9} = 1{,}0313$. — $d_4^{20} = 1{,}026$. — $n_\alpha = 1{,}53587$, $n_D = 1{,}54078$, $n_\beta = 1{,}55470$, $n_\gamma = 1{,}56714$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5380$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O''$	46,90	47,21	1,02	1,65
Gef.	48,40	48,77	1,40	2,32
EM	+ 1,50	+ 1,56	+ 0,38	+ 0,67
EΣ	+ 0,94	+ 0,97	+ 37 %	+ 41 %

α-Ketotetrahydronaphthalin, 

, 146,08.

Dieses Keton wurde nach dem Verfahren von Kipping und Hill[1]) aus γ-Phenylbuttersäurechlorid und Aluminiumchlorid gewonnen, wobei die genauen Angaben dieser Autoren in allen Einzelheiten befolgt und als zutreffend befunden wurden. Zum Schluß wurde das Präparat über das Semicarbazon gereinigt. Der Siedepunkt des öligen Ketons, über den Kipping und Hill nichts bemerken, liegt unter 12 mm Druck bei 129,4°.

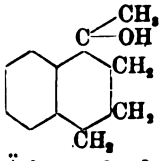
$d_4^{15,6} = 1{,}0988$; daraus $d_4^{15,45} = 1{,}0989$. — $d_4^{20} = 1{,}095$. — $n_\alpha = 1{,}56569$, $n_D = 1{,}57118$, $n_\beta = 1{,}58655$, $n_\gamma = 1{,}60032$ bei 15,45°. — $n_D^{20} = 1{,}5691$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O''$	42,30	42,59	0,95	1,53
Gef.	43,34	43,69	1,31	2,16
EM	+ 1,04	+ 1,10	+ 0,36	+ 0,63
EΣ	+ 0,71	+ 0,75	+ 38 %	+ 41 %

Mit Grignardschem Reagens setzt sich das Keton leicht um. So wurden aus 6,4 g Keton, 1,3 g Magnesium und 8,5 g Jodmethyl, die man in der üblichen Weise aufeinander einwirken ließ, 5 g *1-Methyltetrahydronaphthol-1,*

[1]) Journ. chem. Soc. 75, 146 (1899).

Digitized by Google



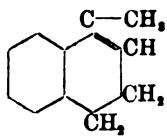
, erhalten, das nach dem Verdunsten des Äthers als feste, krystallinische Masse hinterblieb.

Der Körper krystallisiert aus Benzin in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 88—89° schmelzen.

0,1839 g gaben 0,5520 CO_2 und 0,1442 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O$	Gef.
C	81,4	81,9
H	8,7	8,8

Die Substanz sollte zur Darstellung des *α-Methyl-Δ¹-Dihydronaphthalins*,



, dienen und wurde zu diesem Zwecke mit Phosphorpentoxyd behandelt. Es trat schon in der Kälte eine lebhafte Reaktion ein, die durch kurzes Erwärmen auf 80° zu Ende geführt wurde. Das erhaltene Produkt siedete inkonstant, denn unter 14 mm Druck ging ein Teil von 95—100° und darauf die Hauptmenge zwischen 100° und 110° über. Auch konnten im Destillat starke Schlieren beobachtet werden. Um etwa noch vorhandenes Carbinol zu zerstören, erhitzte man die Substanz nochmals mit Kaliumbisulfat, doch änderte sich die Beschaffenheit des Produktes dadurch nicht. Daß ein Gemisch vorlag, ging auch aus dem Verhalten der Substanz gegen Pikrinsäure hervor, denn die Hauptfraktion lieferte mit der Säure ein bei 142° schmelzendes *Pikrat*, während der Vorlauf nicht reagierte. Das Pikrat, das aus absolutem Alkohol in langen, gelben Nadeln krystallisiert, ist anscheinend mit keinem der bekannten Pikrate aus der Naphthalinreihe identisch.

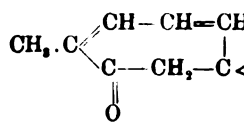
Die Zusammensetzung der Hauptfraktion entsprach der des erwarteten Dihydromethylnaphthalins.

Digitized by Google

0,1854 g gaben 0,6242 CO_2 und 0,1396 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}$	Gef.
C	91,6	91,8
H	8,4	8,4

Darnach scheint wider Erwarten die Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol nach zwei verschiedenen Richtungen hin stattgefunden zu haben. Am nächsten liegt die Möglichkeit, daß sich im Gegensatz zu den Beobachtungen, die man bei der Darstellung von monocyclischen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen gemacht hat, neben dem Methyldihydronaphthalin in größerer Menge das isomere *Methenderivat* gebildet hat. Leider konnte diese Frage bisher nicht experimentell geprüft werden, da das Ketotetrahydronaphthalin vorläufig nur auf einem mühsamen Weg in schlechter Ausbeute gewonnen werden kann, und daher auf die Darstellung größerer Mengen des Kohlenwasserstoffgemisches, wie es für Trennungsversuche erforderlich gewesen wäre, einstweilen verzichtet werden mußte.

Eucarvon,  150,11.

Zur Kontrolle der früheren Bestimmungen[1]) wurde ein neues Präparat, das über das Semicarbazon gereinigt worden war, untersucht. Unter II sind die älteren Werte verzeichnet.

Siedep.$_{10}$ = 88°. — $d_4^{21,3}$ = 0,9479; daraus $d_4^{21,2}$ = 0,9480. — d_4^{20} = 0,949. — n_α = 1,50339, n_D = 1,50872, n_β = 1,52341, n_γ = 1,53794 bei 21,2°. — n_D = 1,5093.

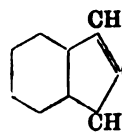
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O''$		44,98	45,26	0,90	1,45
Gef.	I	46,84	47,26	1,56	2,68
	II	46,88	47,31	1,57	2,67
EM (Mittel)		+ 1,88	+ 2,03	+ 0,67	+ 1,22
EΣ		+ 1,25	+ 1,35	+ 74%	+ 84%

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 84, 81 (1911).

Digitized by Google

VII. Indenderivate.

Inden-β-carbonsäure-äthylester,



188,10.

Die Inden-β-carbonsäure ist zuerst von Perkin und Révay[1]) durch Erhitzen von Hydrindencarbonsäure mit Brom in Chloroform auf 100° gewonnen worden, doch ist dieses Verfahren nach den eigenen Angaben der Autoren unsicher.

Ohne Schwierigkeit erhält man dagegen die Säure auf dem kürzlich von Bougault[2]) angegebenen Wege. Man führt den Benzyloxalessigsäurediäthylester durch kalte konz. Schwefelsäure zunächst in den Diäthylester der Inden-α,β-dicarbonsäure über und verseift diesen dann durch alkoholische Lauge, wobei gleichzeitig aus der α-Stellung Kohlendioxyd abgespaltet wird. Bemerkt sei, daß es sich für die Darstellung des Ausgangsmaterials empfiehlt, die Kondensation von Hydrozimtsäureester und Oxalester nicht mit Natrium, sondern mit alkoholisch-ätherischer *Kalium*äthylatlösung vorzunehmen, wie mir Hr. W. Wislicenus auf Grund seiner neueren Erfahrungen auf diesem Gebiete freundlichst geraten hatte

1 Atg. Kalium löste man in $2\,^1/_2$ Molg. ganz absolutem Alkohol, der mit der 9—10fachen Menge trocknen Äthers verdünnt war, und fügte nach dem Erkalten erst 1 Molg. Oxalsäureester und nach $^1/_2$ Stunde 1 Molg. Hydrozimtsäureester hinzu. Da sich nach 24stündigem Stehen nichts aus der Flüssigkeit abgeschieden hatte, erwärmte man das Ganze noch einige Stunden zu gelindem Sieden. Nach der Aufarbeitung, die in der üblichen Weise geschah, hinterblieb eine reichliche Menge des gewünschten Benzyloxalessigsäureesters, der nur schwach

[1]) Journ. chem. Soc. **65**, 238 (1894).
[2]) Compt. rend. **159**, 745 (1915).

Digitized by Google

gelblich gefärbt war und ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte.

Man kann auch über den *α-Oxymethylenhydrozimtsäureäthylester*, $C_6H_5.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2C_2H_5$, zur Inden-β-carbon-
$\quad\quad\quad

Schmelzpunkt an, während ein aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat von Hughes[1]) bei 82° schmolz.

Zur Umwandlung in *Inden-β-carbonsäure* trägt man den Oxymethylenhydrozimtsäureester — man kann das Rohprodukt verwenden — in die 8 fache Menge eiskalter konz. Schwefelsäure ein und gießt die rot bis dunkelbraun gefärbte Lösung nach etwa 1 Stunde auf Eis. Die ausgeschiedene gelbliche, allmählich erstarrende Masse besteht zum größten Teil aus freier Indencarbonsäure, enthält aber etwas vom Ester dieser Säure beigemengt. Man kocht daher zweckmäßig das Rohprodukt vor der weiteren Verarbeitung einige Zeit mit alkoholischer Lauge.

Ob der Weg über den Benzyloxalessigester oder der über die Oxymethylenverbindung mehr zu empfehlen ist, läßt sich nicht sagen, da keine quantitativen Versuche nebeneinander angestellt worden sind.

Die reine *Inden-β-carbonsäure* krystallisiert aus Benzol in farblosen, seidenglänzenden flachen Nadeln und Blättchen; sie schmilzt bei 235—236°, schrumpft jedoch vorher etwas zusammen, da sie bei dieser hohen Temperatur bereits zum Teil sublimiert. Im Einklang hiermit beobachteten Liebermann und Zsuffa[2]) den Schmelzpunkt der Substanz bei 234°, während Perkin und Révay ihn etwas niedriger fanden.

Der *Äthylester*, der aus der reinen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt wurde, schmolz, wie Bougault angibt, bei 50°. Der Körper, der ein großes Krystallisationsvermögen besitzt, ist in festem Zustand farblos, in geschmolzenem jedoch so stark gelb gefärbt, daß die violette Wasserstofflinie nicht sichtbar war.

$d_4^{3,4} = 1{,}0549$; daraus $d_4^{3,9} = 1{,}0544$. — $d_4^{4^0} = 1{,}103$ (?). — $n_\alpha = 1{,}54126$, $n_D = 1{,}54809$, $n_\beta = 1{,}56778$ bei 73,9°. — $n_D^{2^0} = 1{,}5723$.

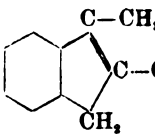
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 747 (1892).
Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 206 (1911).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}O^{\cdot}O''\overline{\Gamma}_4$	52,64	53,00	1,19
Gef.	56,08	56,67	2,26
EM	+ 3,44	+ 3,67	+ 1,07
EΣ	+ 1,83	+ 1,95	+ 90 %

γ-Methylinden-β-carbonsäureäthylester,



202,11.

Diese Verbindung wurde durch Veresterung der nach dem Roserschen Verfahren[1]) dargestellten Säure mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen. Das Präparat schmolz bei 37—39°, was mit der Beobachtung von Thiele und Rüdiger[2]): 38° übereinstimmt. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 164—165°.

$d_4^{38,6} = 1,0745$; daraus $d_4^{39,1} = 1,0740$. — $d_4^{20} = 1,091$. — $n_\alpha = 1,55417$, $n_D = 1,56087$, $n_\beta = 1,58022$, $n_\gamma = 1,59885$ bei 39,1°. — $n_D^{20} = 1,5695$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^{\cdot}O''\overline{\Gamma}_4$	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	60,33	60,93	2,32	3,95
EM	+ 3,10	+ 3,31	+ 1,06	+ 1,91
EΣ	+ 1,53	+ 1,64	+ 84 %	+ 94 %

[1]) Diese Annalen 247, 159 (1888).
[2]) Diese Annalen 347, 289 (1906).

(Geschlossen den 22. April 1916

Digitized by Google

Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen;

von *K. v. Auwers.*

[Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg.]

(Eingelaufen am 14. Mai 1917.)

Unter den vielen Hilfsmitteln und Methoden, die man im Laufe der Zeit zur Lösung von Tautomeriefragen herangezogen hat, steht die Spektrochemie mit in erster Linie. Es war Brühl, der vor etwa 30 Jahren in seinen „Studien über Tautomerie“[1]) zuerst gezeigt hat, daß man die Gesetze der molekularen Refraktion und Dispersion für diesen Zweck verwerten kann. Die Schlüsse, die er aus seinen Untersuchungen zog, sind nach der qualitativen Seite hin, d. h. soweit es sich nur um die Unterscheidung von Enol- und Ketoformen handelt, durch andere Forschungen im allgemeinen bestätigt worden. Dagegen ist man bei der Feststellung der quantitativen Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen auf chemischem Wege in neuerer Zeit zu Folgerungen gelangt, die vielfach in starkem Widerspruch zu den Brühlschen Anschauungen stehen.

Es ist nicht überflüssig zu prüfen, ob dieser Gegensatz wirklich besteht, und weiter gegebenenfalls die Ursache hierfür zu ermitteln. Es gibt kein zweites Gebiet der organischen Chemie, wo sowohl die verschiedenen chemischen, wie die einzelnen physikalischen Methoden unter sich und untereinander so häufig zu geradezu entgegengesetzten Ergebnissen geführt haben, wie es bei den Versuchen zur Lösung der Tautomerieprobleme der Fall ist. Um so mehr ist zu wünschen, daß die schließlichen Entscheidungen wenn möglich auf eine Reihe sich

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 119 (1884).

Digitized by Google

gegenseitig stützender chemischer und physikalischer Beweise gestellt werden können.

Aus diesem Grunde habe ich schon vor mehreren Jahren einige Versuchsreihen durchgeführt, die den Zweck hatten festzustellen, wieweit die Spektrochemie in ihrer heutigen Form als Hilfsmittel bei Forschungen über desmotrope Verbindungen Verwendung finden kann. Später, bei der Bearbeitung des Materials, stellte sich die Notwendigkeit heraus, zur Aufklärung zweifelhafter Punkte eine Reihe weiterer Versuche anzustellen. Andere wünschenswerte Ergänzungen sind einstweilen auf günstigere Zeiten verschoben worden. Im folgenden soll nur das Wesentliche aus den bisherigen Arbeiten wiedergegeben und, soweit es erforderlich schien, mit den Ergebnissen anderer Forschungen verglichen werden.

Wenn man sich auf die Keto-Enoldesmotropie beschränkt, handelt es sich regelmäßig um die wechselseitige Umwandlung der Systeme

$$-\underset{\underset{\|}{O}}{C}-CHR- \rightleftarrows -\underset{\underset{|}{OH}}{C}=CR- \quad ,$$

wo R Wasserstoff oder ein beliebiges Radikal sein kann. Dieser Verschiedenheit der Struktur entsprechen konstante Unterschiede in den Werten für die Molrefraktion und -dispersion, die sich nach den heutigen Atomrefraktionen wie folgt berechnen:

	H_α	H_D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Ber. für O′ + ⁻	3,208	3,258	0,144	0,215
„ „ O″	2,189	2,211	0,057	0,078
	1,019	1,047	0,087	0,137

Das sind Unterschiede, die bei der Genauigkeit spektrochemischer Bestimmungen in allen Fällen eine zweifelsfreie Entscheidung zwischen den beiden Symbolen gestatten, wenn nur homogene Substanzen in Frage kommen. Aber auch die prozentische Zusammensetzung von Gemischen einfacher Enole und Ketone, beispielsweise einfach ungesättigter Alkohole und der isomeren Aldehyde

Digitized by Google

und Ketone, sollte sich auf refraktometrischem Wege mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lassen. Allerdings nie mit voller Schärfe, denn dazu müßten erstens fehlerfreie Bestimmungen von Dichte und Brechungsindices und zweitens absolute Konstanz und Richtigkeit der Atomrefraktionen vorausgesetzt werden. Nun können zwar die Beobachtungsfehler bei reinen und genügend haltbaren Substanzen so weit herabgedrückt werden, daß sie praktisch nicht mehr ins Gewicht fallen, aber die zweite Bedingung läßt sich nicht erfüllen. Doch sind bei einfach gebauten Verbindungen die Abweichungen zwischen den aus der „Theorie" und den aus dem Versuch berechneten Werten im allgemeinen so gering, daß man aus dem Verhältnis der bei einem Keto-Enolgemisch erhaltenen spektrochemischen Daten zu den für die Keto- und die Enolform berechneten Zahlen den Anteil beider Bestandteile ohne wesentlichen Fehler ermitteln kann. Noch sicherer wird die Rechnung, wenn man den Einfluß des Molekulargewichts ausschaltet, also nicht die Werte des molekularen, sondern des *spezifischen* Brechungs- und Zerstreuungsvermögens benutzt. Auch liegt darin ein Vorteil, daß man in der Refraktion einerseits, in der Dispersion anderseits zwei bis zu einem gewissen Grade voneinander unabhängige Grundlagen für die Berechnung besitzt und dadurch mehr gegen zufällige Fehler geschützt ist.

Diese Ausführungen treffen jedoch nur für solche Verbindungen zu, in deren Molekülen die spektrochemische Wirkung der beiden oben angegebenen Systeme nicht durch den Zutritt bestimmter anderer Gruppen verändert wird. Bei den tautomeren Körpern, mit denen sich die Forschung vorzugsweise beschäftigt hat, ist aber regelmäßig das Gegenteil der Fall, und daraus ergeben sich die Schwierigkeiten für die Anwendung der Spektrochemie auf diesem Gebiet, und die Irrtümer, in die man gelegentlich verfallen ist.

Die Moleküle der *β-Diketone*, der *β-Ketonsäuren* und

Digitized by Google

deren Ester, der entsprechenden *Formylverbindungen* und verwandter Körper enthalten nämlich in ihren Stamm- und Umwandlungsformen statt jener einfachen Atomfolgen die um eine Gruppe $\overset{C=O}{\underset{R'}{|}}$ (R' = Alkyl, Hydroxyl oder Alkoxyl) bereicherten Systeme

$$O{=}C{-}CHR{-}\overset{|}{C}{=}O \qquad \text{und} \qquad HO{-}C{=}CR{-}\overset{|}{C}{=}O \,.$$
$$\qquad\qquad\quad R' \qquad\qquad\qquad\qquad\quad R'$$

Im ersten Fall wird der spektrochemische Charakter der Verbindungen nicht verändert: sie bleiben „normal", d. h. auch bei ihnen stimmen theoretische und beobachtete Werte des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens innerhalb der üblichen engen Fehlergrenzen überein.

Anders im zweiten Fall! Hier entsteht durch den Zutritt der neuen Gruppe ein konjugieres System von Doppelbindungen, was eine abnorme Steigerung der Refraktion und mehr noch der Dispersion zur Folge haben muß. Alle Enolformen müssen also höhere spektrochemische Konstanten besitzen, als die gewöhliche Berechnung ergibt. Damit verliert aber das rechnerische Verfahren, das zur Ermittelung des Mischungsverhältnisses einfacher Enole und Ketone dienen kann, zunächst seine sichere Grundlage.

Brühl ist dieses abnorme optische Verhalten der Enole und ihrer Abkömmlinge keineswegs entgangen; er hat vielmehr in seiner Arbeit mehrfach darauf hingewiesen, namentlich auf die übergroßen Werte der Dispersion. Aber er hat merkwürdigerweise bei seinen Schlußfolgerungen auf diese Anomalien keine Rücksicht genommen und infolgedessen in einer ganzen Reihe von Fällen den Enolgehalt der von ihm untersuchten Verbindungen erheblich überschätzt, so z. B. mehrfach Stoffe als reine Enole angesehen, die in Wirklichkeit Keto-Enolgemische sind. Wahrscheinlich hat hierbei der Umstand mitgespielt, daß er überhaupt dem Gedanken, desmotrope Körper könnten dauernd in Form von Gemischen bestehen, ab-

Digitized by Google

lehnend gegenüberstand und daher diese Annahme nach Möglichkeit zu umgehen suchte.

Es fragt sich nun, ob der Fehler, der durch den Einfluß der Konjugation in die Berechnungen hineinkommt, ausgemerzt oder wenigstens auf ein unschädliches Maß herabgedrückt werden kann. Offenbar wäre dazu erforderlich, daß man die Größe der Exaltationen von Enolformen entweder unmittelbar bestimmen oder auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten mit genügender Annäherung berechnen könnte.

Der erste Weg kommt vorläufig praktisch nur für eine Reihe von Oxymethylenderivaten in Betracht, da er die Abscheidung der reinen Enole aus den Gemischen zur Voraussetzung hat, und dies für Keto-Enoltautomere erst in wenigen Fällen gelungen ist, wenn man von einigen Verbindungen absieht, die erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur schmelzen und sich daher für die optische Untersuchung in homogenem Zustand weniger eignen.

Es bleibt also in erster Linie die zweite Möglichkeit zu prüfen.

Eisenlohr und ich[1]) konnten zeigen, daß die Höhe der „spezifischen" Exaltationen von Brechungs- und Zerstreuungsvermögen — der EΣ-Werte — bei Verbindungen mit gleichartigem konjugierten System ungefähr konstant bleibt, so daß sich für die einzelnen hierher gehörenden Körpergruppen „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen aufstellen lassen. Allerdings gilt diese Gesetzmäßigkeit nicht in allen Körperklassen mit gleicher Schärfe, denn während bei manchen Gruppen von Verbindungen jene Normalwerte tatsächlich den Charakter von Konstanten haben, kommen bei anderen Schwankungen um einen Mittelwert vor, die zwar an sich nicht beträchtlich sind, aber die Berechnung von Mischungsverhältnissen unsicher machen können. Doch

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 65 (1910); **84**, 1, 37 (1911).

Digitized by Google

hat sich schon mehrfach ergeben, daß jene Schwankungen zum Teil auf ungenügende Reinheit der untersuchten Proben oder Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, so daß Aussicht besteht, diese Störungen mehr oder weniger zu beseitigen.

Es würde somit im vorliegenden Fall darauf ankommen, die Normalwerte der spezifischen Exaltationen für die konjugierten Systeme

$$\mathrm{CH{=}CH{-}C{=}O} \quad \text{und} \quad \mathrm{CH{=}CH{-}C{=}O}$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad \mathrm{R} \qquad\qquad\qquad\quad \mathrm{OR}$$

schärfer, als es bereits geschehen ist, zu bestimmen und den Einfluß „störender Substituenten" auf diese Werte festzustellen. Mit den so erhaltenen Zahlen könnten die theoretischen Werte der Molrefraktionen und -dispersionen beliebiger Enole berechnet werden, und damit wäre dann die Grundlage für eine zuverlässigere Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse aus den optischen Konstanten geschaffen.

Leider stellt sich diesem Verfahren eine unerwartete Schwierigkeit in den Weg. Während im allgemeinen Substituenten, beispielsweise Alkyle oder Halogenatome, die an einem *endständigen* Kohlenstoffatom einer Konjugation haften, die für die Stammsubstanzen geltenden Normalwerte nicht verändern oder sie nur schwach herabsetzen, rufen *Hydroxyl* und *substituierte Hydroxylgruppen* — OR und OAc — in gleicher Stellung allgemein ein mehr oder weniger starkes *Ansteigen* der Exaltationen hervor. Die Erscheinung ist bereits früher[1]) besprochen und durch eine Anzahl charakteristischer Beispiele belegt worden.

Daraus folgt, daß man die bei Enolen zu erwartenden Exaltationen nicht ohne weiteres aus den spektrochemischen Konstanten ihrer Stammkörper erschließen kann: vielmehr werden beispielsweise in den folgenden Paaren von Verbindungen

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514 (1911).

Digitized by Google

$\begin{matrix}CH:CH.CO_2R\\ OH(OR, OAc)\end{matrix}$	$CH_2:CH.CO_2R$
$\begin{matrix}CH_3.C:CH.CO_2R\\ OH(OR, OAc)\end{matrix}$	$CH_3.CH:CH.CO_2R$
$\begin{matrix}CH_3.C:CH.CO.CH_3\\ OH(OR, OAc)\end{matrix}$	$CH_3.CH:CH.CO.CH_3$

regelmäßig die Körper der linken Reihe höhere Exaltationen besitzen.

Man muß daher versuchen, die Molrefraktion und -dispersion jener Enole auf andere Weise zu ermitteln.

Es wurden bereits oben die *Oxymethylenverbindungen* erwähnt. Die meisten der bisher dargestellten Körper dieser Art gelten nach der herrschenden Ansicht als reine Enole oder sollen nur ganz geringe Mengen der desmotropen Aldehyde enthalten. Ausnahmen scheinen allerdings vorzukommen; es sei nur an das vieluntersuchte Beispiel des Formylphenylessigsäureesters erinnert.[1]) An jenen Oxymethylenderivaten konnte nun zunächst geprüft werden, inwieweit spektrochemische Gesetzmäßigkeiten bei diesen eigenartigen Körpern Geltung haben.

Ich habe daher eine Anzahl dieser Verbindungen aus verschiedenen Gruppen optisch untersucht und stelle in Tabelle I die aus den Versuchen abgeleiteten Werte der spezifischen Exaltationen dieser Körper zusammen.

Die Zahlen der Tabelle schwanken etwas; bedenkt man aber, daß die Körper z. T. recht verschiedene Struktur besitzen, so erscheinen die Unterschiede in den Ziffern eher kleiner, als man vielleicht hätte erwarten können. Daß z. B. einige der cyclischen Verbindungen ein stärker erhöhtes Zerstreuungsvermögen besitzen, ist nicht sonderlich auffallend, denn diese Substanzen stellen Oxyderivate von Methenkörpern dar, und bekanntlich sind auch alle einfachen Methenverbindungen, z. B. die Kohlenwasserstoffe mit einer semicyclischen Doppelbindung im

[1]) Die Frage, wieweit im allgemeinen flüssige Oxymethylenverbindungen reine Enole oder Gemische von Enolen und Aldehyden sind, wird zur Zeit näher geprüft.

Digitized by Google

Tabelle I.[1])

Nr.	Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	$(CH_3)_2C{-}C{=}O$ $\quad\quad\quad

ester und Trimesinsäureester verwandelt. Aber auch das nächste Homologe, der *α-Oxymethylenpropionsäure-äthylester*, $\overset{\cdots}{CH_3.C.CO_2C_2H_5}$ / $CH.OH$, ist wenig beständig. Selbst wenn man die Verbindung im Vakuum destilliert und unmittelbar darauf gleichzeitig die Brechungsindices und das spezifische Gewicht bestimmt, erhält man für die Molrefraktion und -dispersion Werte, die nach Analogien viel zu niedrig sind (vgl. exper. Teil), weil sich die Substanz bereits während der Bestimmungen verändert. Man erkennt dies ohne weiteres am Refraktometer, da sich die Linien trotz konstanter Temperatur andauernd im Gesichtsfeld verschieben. Auch findet man, wenn man von Zeit zu Zeit die Dichte bestimmt, ein regelmäßiges Anwachsen.

Unter Berücksichtigung des Gesagten kann man somit den Grad der Übereinstimmung in den Zahlen der Tabelle als befriedigend bezeichnen, und man darf aus ihnen schließen, daß alle jene Substanzen den gleichen spektrochemisch wirksamen Bestandteil enthalten, und dieser seinen Einfluß gegenüber den vorhandenen Strukturverschiedenheiten durchzusetzen vermag.

Es fragt sich nun, ob man ähnliche spezifische Exaltationen, wie sie sich für die Oxymethylenderivate ergeben haben, auch für andere Enole, beispielsweise für die Enolformen des Acetylacetons, des Acetessigesters, des Oxalessigester usw. erwarten darf. Dabei ist folgendes zu überlegen. Wie bereits bei der ersten Mitteilung über die Spektrochemie der Enole hervorgehoben wurde, sind aller Wahrscheinlichkeit nach die hohen Exaltationen dieser Verbindungen und ihrer Abkömmlinge auf den ungesättigten Charakter der freien oder alkylierten oder acylierten Hydroxylgruppe zurückzuführen. Die Partialvalenzen oder Restaffinitäten des Sauerstoffs bilden mit der benachbarten Äthylenbindung eine Art von konjugiertem System, so daß in all diesen Verbindungen

Digitized by Google

nicht eine einfache, sondern eine „gehäufte" Konjugation vorliegt.

Aus $\overset{R}{O}=\overset{R'}{C}-\overset{R''}{C}=CH$ wird $\overset{R}{O}=\overset{R'}{C}-\overset{R''}{C}=\overset{H}{C}-O::::$.

Nun besagt eine der wichtigsten der neueren spektrochemischen Regeln, daß der Eintritt von Substituenten in ein konjugiertes System die optischen Exaltationen vermindert. Gilt diese Gesetzmäßigkeit auch für die in den Enolen angenommene eigenartige gehäufte Konjugation, so sollte die Stammsubstanz O=CH—CH CH.OH von allen hierher gehörenden Verbindungen die größten Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aufweisen, jeder Ersatz eines der vier Wasserstoffatome aber die Exaltationen herabsetzen, vorausgesetzt, daß durch die Substitution keine neue Konjugation geschaffen wird.

Prüft man die Zahlen der Tabelle I daraufhin, so fällt auf, daß im Widerspruch zu jener Voraussetzung das *Oxymethylenpinakolin* (Nr. 1) keine höheren Exaltationen besitzt als die übrigen Substanzen, obwohl das konjugierte System in seinem Molekül nur einfach gestört ist, während in allen übrigen Fällen eine zweifach gestörte Konjugation vorhanden ist. Man könnte versucht sein, dies mit einem verschieden hohen Enolisierungsgrad der einzelnen Ver-

Tabelle II.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
1.	$CH=CH-\overset{OC_2H_5}{C}=O$ OC_2H_5	+0,93	+0,98	+49%	+46%[1]
2.	$CH-\overset{OC_2H_5}{C}-\overset{CH_3}{C}=O$ OC_2H_5 CH_3 OC_2H_5	+0,85	+0,92	+46%	+45%[1]
3.	$CH=CH-\overset{O.COCH_3}{C}=O$ $O.COCH_3$ OC_2H_5	+0,85	+0,89	+34%	+38%
4.	$CH-\overset{O.COCH_3}{C}-\overset{CH_3}{C}=O$ $O.COCH_3$ CH_3 OC_2H_5	+0,76	+0,80	+32%	+34%

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3516 (1911).

Digitized by Google

bindungen zusammenzubringen, doch wird diese schon an sich wenig wahrscheinliche Annahme dadurch hinfällig, daß die gleiche Erscheinung auch bei den *Äthern* und *Acetaten* dieser Substanzen wiederkehrt (vgl. unten).

Auch bei anderen Oxymethylenderivaten findet sich ähnliches, wie die Beispiele der Tabelle II zeigen.

Möglicherweise spielt die Neigung zur Polymerisation, die bei den einfachsten Verbindungen in der Regel am stärksten ausgeprägt ist, bei diesen Verhältnissen eine Rolle, doch liegt ein bestimmter Anhaltspunkt hierfür vorläufig nicht vor. Man muß sich also bis auf weiteres mit der Feststellung begnügen, daß die gewohnte spektrochemische Wirkung von Substituenten praktisch bei diesen Körpern nicht immer zu beobachten ist

Dann gestatten aber die bei den Oxymethylenverbindungen erhaltenen Zahlen keinen völlig sicheren Schluß auf das spektrochemische Verhalten anderer Enole, da man nicht wissen kann, ob und nach welcher Richtung die Umwandlung der Gruppe C=CH.OH in C=C.OH, z. B. C=C.OH die Exaltationen dieser Körper
R CH_3
ändern wird.

Allerdings wird man mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, daß dieser Einfluß im allgemeinen gering sein wird, und das experimentelle Material, das bei *Äthern* und *Acetaten* homologer Enole vorliegt, bestätigt diese Ansicht (Tabelle III).

Man sieht, daß bei den *Äthern* das eingetretene *Methyl* kaum eine Wirkung hervorruft (Nr. 2), und erst das schwerere Radikal *Amyl* die Exaltationen mäßig herabsetzt (Nr. 3 und 4). Bei den *Acetylverbindungen* macht sich bereits der Eintritt einer *Methyl*gruppe bemerkbar (Nr. 7), doch auch nur gemäßigt. Daß die einzige *Säure* der Tabelle (Nr. 5) höhere Exaltationen besitzt als die Ester, entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit.

Wenn man somit auch aus den bekannten spektro-

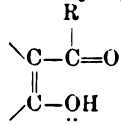
Digitized by Google

Tabelle III.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.	$CH{=}CH{-}C{=}O$ $OC_2H_5 \quad OC_2H_5$	+0,93	+0,98	+41%	+46%
2.	$CH_3.C{=}CH{-}C{=}O$ $OC_2H_5 \quad OC_2H_5$	+1,03	+1,08	+42%	+47% [1]
3.	$C_5H_{11}.C{=}CH{-}C{=}O$ $OCH_3 \quad OCH_3$	+0,67	+0,71	+33%	+36%
4.	$C_5H_{11}.C{=}CH{-}C{=}O$ $OC_2H_5 \quad OC_2H_5$	+0,72	+0,76	+31%	+34%
5.	$C_5H_{11}.C{=}CH{-}C{=}O$ $OCH_3 \quad OH$	+1,15	+1,20	+53%	—
6.	$CH{=}CH{-}C{=}O$ $O.COCH_3 \quad OC_2H_5$	+0,85	+0,89	+34%	+38%
7.	$CH_3.C{=}CH{-}{-}C{=}O$ $O.COCH_3 \quad OC_2H_5$	+0,69	+0,77	+24%	+26%

chemischen Konstanten von Äthern und Estern der Oxymethylenverbindungen die entsprechenden Werte homologer Enolderivate mit leidlicher Genauigkeit ableiten kann, so bleibt es doch zweifelhaft, ob für die freien Enole die gleichen Beziehungen bestehen, und das macht diese Berechnungsart unsicher.

Ein weiterer Weg, auf dem man versuchen kann, indirekt Aufschluß über die Molrefraktion und -dispersion von Enolen zu gewinnen, die man in reinem Zustand bis jetzt nicht optisch untersuchen konnte, ist der folgende. Es wurde seinerzeit [2]) darauf hingewiesen, daß in den Molekülen der o-Oxyderivate aromatischer Aldehyde, Ketone und Säuren die gleiche Atomanordnung



vorkommt wie in den meisten Enolen. Stehen

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3530 (1911).

[2]) Auwers, diese Annalen **408**, 223 ff. (1915).

Digitized by Google

nun die spektrochemischen Konstanten dieser freien Phenole in einem bestimmten Verhältnis zu denen ihrer Äther und Ester, so könnte man das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der einen Reihe von Substanzen aus dem der anderen ableiten. Die Untersuchung einer größeren Zahl solcher Verbindungen ergab, daß in der Tat gewisse Gesetzmäßigkeiten dieser Art vorhanden sind, die allerdings nur mit einiger Annäherung gelten; auch wurden bei der verwandten Körpergruppe der *o-Oxystyrole* Ausnahmen von jenen Regeln festgestellt.[1])

Es war nun zu untersuchen, ob man in entsprechender Weise von den Molrefraktionen und -dispersionen der *Äther* und *Ester* von *Enolen* zu denen der *Stammkörper* gelangen kann. Zu diesem Zweck sind die optischen Konstanten der in der folgenden Tabelle IV zusammengestellten Gruppen von Verbindungen bestimmt worden. Sämtliche Substanzen mit einer Ausnahme stellte man frisch dar und untersuchte sie mehrfach, um möglichst zuverlässige Werte zu erhalten, was freilich trotzdem nicht in allen Fällen gelungen ist.

Die Tabelle lehrt, daß die spektrochemischen Verhältnisse dieser Substanzen nur zum Teil mit denen jener aromatischer Verbindungen übereinstimmen. Denn während bei den Benzolderivaten die *Ätherifizierung* die Exaltationen sowohl der Refraktion wie der Dispersion herabsetzte, beschränkt sich hier ihre Wirkung im wesentlichen auf das Zerstreuungsvermögen, und ähnlich steht es mit der *Esterifizierung*. *Scharfe* zahlenmäßige Beziehungen bestehen zwischen den Stammkörpern und ihren Abkömmlingen weder hier noch dort, doch sind gewisse Regelmäßigkeiten nicht zu verkennen.

Bei den *acyclischen* Substanzen ist für alle drei Körpergruppen die Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens ziemlich gleich. Bei den *cyclischen* Verbindungen sind dagegen ähnlich wie bei den Benzolderivaten die

[1]) Diese Annalen 413, 289 ff. (1917).

Digitized by Google

Tabelle IV.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.	$C_2H_5.CO.\underset{CH_3}{C}:CH.OH$	+1,05	+1,12	+65%	+67%(?)
2.	$C_2H_5.CO.\underset{CH_3}{C}:CH.OC_2H_5$	+1,18	+1,25	+60%	+69%(?)
3.	$C_2H_5.CO.\underset{CH_3}{C}:CH.O.COCH_3$	+0,84	+0,88	+43%	+52%(?)
4.	$(CH_3)_3C.CO.CH:CH.OH$	+1,03	+1,13	+69%	+78%
5.	$(CH_3)_3C.CO.CH:CH.OC_2H_5$	+1,10	+1,14	+48%	+54%
6.	$(CH_3)_2C.CO.CH:CH.O.COCH_3$	+1,11	+1,13	+38%	+48%(?)
7.	$CH_2-CH_2-C=CH.OH$ $CH_2-CH_2-C=O$	+1,05	+1,17	+97%	+108%
8.	$CH_2-CH_2-C=CH.OC_2H_5$ $CH_2-CH_2-C=O$	+0,80	+0,85	+53%	+60%
9.	$CH_2-CH_2-C=CH.O.COCH_3$ $CH_2-CH_2-C=O$	+0,87	+0,91	+45%	—
10.	$CH_2-CH(CH_3)-C=CH.OH$ $CH_2-CH(C_3H_7)-C=O$	+0,83	+0,91	+73%	+85%
11.	$CH_2-CH(CH_3)-C=CH.OC_2H_5$ $CH_2-CH(C_3H_7)-C=O$	+0,62	+0,66	+45%	+50%
12.	$CH_2-CH(CH_3)-C=CH.O.COCH_3$ $CH_2-CH(C_3H_7)-C=O$	+0,56	+0,58	+35%	+36%

Exaltationen der Stammsubstanzen etwas höher als die ihrer Äther und Ester, und zwar in roher Annäherung etwa um 30 Proz.

Die Werte für die *Dispersion* schwanken stärker. Zum Teil rührt dies daher, daß verschiedene in der Tabelle aufgeführte Werte von $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ sehr unsicher sind, denn für die optischen Messungen wurde eine Zeit-

Digitized by Google

lang eine Wasserstoffröhre benutzt, die bereits sehr abgenutzt war und in vielen Fällen keine sichere Ablesung der Linie Hγ gestattete, da diese im Gesichtsfeld als verwaschenes breites Band erschien. Man muß sich daher auf den Vergleich der Zahlen für $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ beschränken, die von dieser Unsicherheit frei sind. Man findet dann, daß die Exaltationen des Zersteuungsvermögens der *acyclischen* Stammsubstanzen im Mittel um etwa 20 Einheiten höher sind als die ihrer Derivate, während sie bei den *ringförmigen* Körpern rund doppelt so hoch sind.

Von den sonstigen Möglichkeiten, die noch für eine angenäherte Berechnung der Konstanten von Enolen in Betracht kommen könnten, sei noch eine angeführt. Wie bereits oben erwähnt, wird der exaltierende Einfluß einer Konjugation durch den Zutritt eines freien oder substituierten Hydroxyls an ein endständiges Kohlenstoffatom erhöht. Ist diese Wirkung nicht nur qualitativer, sondern einigermaßen quantitativer Natur, so würde es möglich sein, aus den Konstanten der den Enolen zugrunde liegenden Verbindungen den gewünschten Aufschuß zu gewinnen.

Das bisher hierfür vorliegende Material ist spärlich: wie es mit seiner Eignung für den gedachten Zweck steht, mögen die folgenden Beispiele in Tabelle V (S. 184) zeigen.

Man sieht ohne weiteres, daß es sich bei den *Refraktions*überschüssen nur um qualitative Beziehungen handelt: die Steigerung ist bei den Enolderivaten überall vorhanden, aber sie ist je nach der Struktur der einzelnen Körpergruppen so ungleich, daß sie, wenigstens vorläufig, nicht als Grundlage für genauere Berechnungen dienen kann. Günstiger ist es in dieser Hinsicht mit den Exaltationen der *Dispersion* bestellt, denn diese sind in den meisten Fällen bei den Enolen ungefähr doppelt so hoch wie bei ihren Stammsubstanzen; nur beim *Äthoxymethylenacetessigester* (Nr. 6) ist der Unterschied noch größer.

Digitized by Google

Tabelle V.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.	$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=O$	+1,08	+1,13	+34%	+38%[1]
2.	$CH_3-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=O$	+1,31	+1,40	+68%	+75%
3.	$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{C}}=O$	+0,54	+0,57	+20%	+21%[2]
4.	$CH_3-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{C}}=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{C}}=O$	+1.03	+1,08	+42%	+47%[3]
5.	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{C}}=O$	+0,48	+0,51	+23%	+24%[4]
6.	$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{CH}}\quad \underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{\vert}{C}}\quad \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{\vert}{C}}=O$	+1,25	+1,31	+61%	+68%
7.	$CH_2-\underset{\displaystyle CH_3.C.CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\quad C=CH.R$*) $CH_2-C.(CH_3)-C=O$	+0,73	+0,76	+24%	+23%[5]
8.	$CH_2-\underset{\displaystyle CH_3.C.CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\quad C=CH.OR$ $CH_2\quad C(CH_3)-C=O$	+1,11	+1,18	+50%	+54%

Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, daß eine *genaue* Vorausberechnung der wahren Molrefraktion und -dispersion von Enolen zur Zeit nur in wenigen Fällen möglich ist, wo ein besonders günstiges Vergleichsmaterial zu Gebote steht. Aber die besprochenen Hilfsmittel, zu denen in Einzelfällen noch weitere treten können, reichen in ihrer Gesamtheit doch dazu aus, jene Kon-

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ prakt. Chem. [2] **84**, 34 (1911).

[2]) Auwers, Ber. d. d chem. Ges **45**, 2785 (1912).

[3]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3530 (1911).

[4]) Auwers und Eisenlohr, a. a. O., S. 100.

[5]) Rupe und Iselin, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 28 (1916). — *) R = Alkyl.

Digitized by Google

stanten mit solcher Annäherung zu ermitteln, daß man die spektrochemische Analyse von Keto-Enolgemischen mit erheblich größerer Sicherheit durchführen kann als früher. Man erkennt dies am besten an der Hand bestimmter Beispiele und im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden. Da die K. H. Meyersche Bromtitration in neuster Zeit am häufigsten für die quantitative Untersuchung von Gleichgewichten tautomerer Substanzen verwendet worden ist, soll auf sie bei den folgenden Beispielen in erster Linie Bezug genommen werden.

Spektrochemische Analyse von Keto-Enolgemischen.

Diacetessigsäureäthylester,

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\displaystyle CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\displaystyle OH\ CO.CH_3}{\underset{|}{C}}{=}C{-}CO_2C_2H_5$$

Aus der von Perkin sen.[1]) ermittelten Refraktion und Dispersion der Verbindung zog Brühl[2]) den Schluß, daß sie ein Dienol sei, während Perkin selber sie, hauptsächlich auf Grund der Molekularrotation, für ein Gemisch von zwei Drittel Dienol und einem Drittel Ketoenol hielt. Dagegen enthält nach K. H. Meyer[3]) die Substanz kein Dienol, sondern ist annähernd reines — 90 bis 100prozentiges — Ketoenol.

Eine erneute optische Untersuchung lieferte ähnliche Konstanten, wie Perkin sie beobachtet hatte. Berechnet man aus den gefundenen Werten der Molrefraktion und -dispersion die spezifischen Exaltationen für die drei Formeln: Diketon, Ketoenol und Dienol, so ergibt sich folgendes Bild:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+1,66	+1,74	+89%	+98%
„ Ketoenol . . .	+1,06	+1,13	+69%	+75%
„ Dienol	+0,47	+0,53	+51%	+56%

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 824 (1892).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 194 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2855—2859 (1912). — Dort finden sich auch alle übrigen in dieser Arbeit erwähnten Beobachtungen von K. H. Meyer.

Digitized by Google

Daß darnach die Verbindung keine nennenswerten Mengen von Diketon enthalten kann, ist klar, denn diese Form müßte spektrochemisch völlig normal sein. Dagegen könnte der Körper tatsächlich ein Dienol sein, in dessen Molekül wegen der gefundenen Exaltationen konjugierte oder kumulierte Doppelbindungen vorhanden sein müßten. Aber alle diese Formeln sind vom chemischen Standpunkt aus so unwahrscheinlich, daß man sie nicht ernstlich in Betracht ziehen kann.

Es fragt sich nun, ob und wie weit die optischen Konstanten mit der oben gegebenen Ketoenolformel vereinbar sind. Die Antwort ist leicht, da die $E\Sigma$-Werte des analog gebauten *Oxymethylenacetessigesters* und seines *Äthyläthers* bekannt sind.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$CH{=}C{-}CO_2C_2H_5$ $OH \quad CO.CH_3$	+1,13	+1,20	+73%	+80%
$CH \quad C{-}CO_2C_2H_5$ $OC_2H_5 \quad CO.CH_3$	+1,25	+1,31	+61%	+68%

Namentlich die erste Zahlenreihe stimmt fast überein mit den beim Diacetessigester gefundenen spezifischen Exaltationen, wenn man ihm die Ketoenolformel erteilt. In Einklang mit den Ergebnis der Bromtitration führt somit die Spektrochemie zu dem Schluß, das die Verbindung *reines* oder *fast reines Ketoenol* ist.

Daß trotzdem die gefundene Molrefraktion und -dispersion sogar höher ist als die für das Dienol „theoretisch" berechnete, ist nicht im geringsten auffällig, denn auch bei zahlreichen Körpern, für die eine Enolisierung oder sonstige Strukturveränderung gar nicht in Frage kommt, z. B. bei gewissen Kohlenwasserstoffen, findet man refraktometrische Werte, die ohne Berücksichtigung des Einflusses der Konjugation auf eine größere Anzahl von Doppelbindungen im Molekül schließen lassen würden, als tatsächlich vorhanden sind.

Digitized by Google

Acetylaceton,

$$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 \rightleftharpoons CH_3—C(OH)=CH—CO—CH_3.$$

Der Körper ist von Perkin[1]) und von Brühl[2]) optisch untersucht worden. Brühl erklärte ihn mit großer Bestimmtheit für ein Dienol: Perkin dagegen glaubte ihn als ein Gemisch von etwa 80 Proz. Ketoenol und 20 Proz. Dienol ansehen zu dürfen. Die Bromtitration lieferte ein wesentlich anderes Ergebnis, denn nach K. H. Meyer besteht das gewöhnliche Acetylaceton aus 76 Proz. Ketoenol und 24 Proz. Diketon.

Ich stelle zunächst wieder die Werte der „spezifischen" Exaltationen zusammen, die sich für die drei möglichen Formeln aus den verschiedenen Beobachtungen berechnen. Die Zahlen sind die Mittelwerte aus den Versuchen der genannten Chemiker und einer Bestimmungsreihe, die zur Kontrolle ausgeführt wurde.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Für Diketon . . .	+2,20	+2,33	+121 %	+130 %
„ Ketoenol . .	+1,18	+1,28	+ 81 %	+ 90 %
„ Dienol . . .	+0,16	+0,24	+ 55 %	+ 64 %

Es ist dasselbe Bild, wie beim Diacetessigester; die Diketonformel ist ausgeschlossen, da sie normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen verlangt; eine Dienolformel mit konjugierten oder kumulierten Doppelbindungen könnte in Betracht kommen, ist aber aus chemischen Gründen zu verwerfen.

Um ein Urteil über die Bedeutung der zweiten Zahlenreihe zu gewinnen, muß man versuchen die spezifischen Exaltationen zu berechnen, die nach Analogien für das reine Ketoenol des Acetylacetons zu erwarten sind.[3]) Die

[1]) a. a. O. S. 813 ff.

[2]) a. a. O. S. 188 ff.

[3]) Ida Smedley (Journ. chem. Soc. **97**, 1485 [1910]) hat zu diesem Zweck angenommen, daß die Molrefraktion der Ketoenolform des Acetylacetons sehr der des *Crotonsäuremethylesters* ähneln müsse:

$$CH_3—C(OH)=CH—C=O \qquad CH_3—CH=CH—C(OR)=O$$

Aber erstens sind die Exaltationen der Ketone mit einer Konju-

Digitized by Google

nächstliegende Vergleichsubstanz wäre das *Oxymethylenaceton*, $CH(OH)=CH-CO-CH_3$; jedoch verwandelt sich dieser Körper bekanntlich rasch in Triacetylbenzol. Das beständige *Oxymethylendiäthylketon*, $CH(OH)=C(CH_3)-CO-C_2H_5$, weicht aber in seinem Bau schon etwas mehr vom Enol des Acetylacetons ab. Es schien daher zweckmäßiger, die *O-Äther* des Acetylacetons zum Vergleich heranzuziehen. Aus den Beobachtungen am *Methyl-* und am *Äthyläther* ergaben sich die folgenden Werte:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$CH_3-C(OCH_3)=CH-CO-CH_3$	+1,31	+1,40	+68%	+75%
$CH_3-C(OC_2H_5)=CH-CO-CH_3$	+1,27	+1,36	+62%	+71%
Mittel	+1,29	+1,38	+65%	+73%

Nimmt man nun an, daß das freie Enol ungefähr gleich große Überschüsse im Brechungsvermögen und um etwa 20 Einheiten höhere im Zerstreuungsvermögen besitzt (vgl. oben), so kann man aus jenen Zahlen die vermutliche wahre Molrefraktion und -dispersion des Enols ableiten und durch Vergleich mit den gefundenen Werten den Prozentgehalt an Enol berechnen.

Im folgenden sind die betreffenden Zahlenreihen zusammengestellt.

---

gation höher als die der entsprechend gebauten Ester, und zweitens kommt beim Acetylaceton noch der Einfluß des Hydroxyls am Ende des konjugierten Systems hinzu. Der Vergleich ist also hinfällig. Wie groß in Wirklichkeit die Unterschiede sind, geht aus der folgenden Gegenüberstellung der tatsächlich gefundenen Werte hervor.

$CH_3.CH:CH.CO_2CH_3$	$CH_3.CH:CH.CO.CH_3$	$CH_3.C(OH):CH.CO.CH_3$
$E\Sigma_\alpha$ +0,54	+1,08	+1,88

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	27,49	27,72	0,94	1,50[1])
„ Keton	25,18	25,31	0.42	0.67[2])
	2,31	2,41	0.52	0,89
Gefunden	2,20	2,33	0,51	0,87[3])
% Enol	95	97	98	98

Das Acetylaceton würde darnach so gut wie *reines Enol* sein.

Zu einem wesentlich anderen Ergebnis gelangt man, wenn man die folgende Überlegung anstellt. Man findet, daß im allgemeinen der Eintritt einer Carboxäthylgruppe in ein konjugiertes System die spezifischen Exaltationen der Stammsubstanz rund auf den halben Betrag erniedrigt, wie folgende Beispiele zeigen:

Tabelle VI.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$	+1,08	+1,13	+ 34 %	+ 38 %
$CH_3-CH=C-CO-CH_3$ $CO_2C_2H_5$	+0,48	+0,51	+ 23 %	+ 24 %

[1]) Aus den für das Enol angenommenen $E\Sigma$-Werten ermittelt man zunächst die EM-Werte, indem man $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ mit dem hundertsten Teil des Molekulargewichts der Substanz multipliziert und von den „theoretischen", d. h. aus den Atomdispersionen für die Formel $C_5H_8O'O''$ berechneten Werten von $M_\beta - M_\alpha$ und $M_\gamma - M_\alpha$ $65 + 20 = 85$ % und $73 + 20 = 93$ % nimmt. Das gibt im vorliegenden Fall die Zahlenreihe.

EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$
+1,29	+1,38	+0,43	+0,75

Addiert man diese Zahlen zu den „theoretischen" Molrefraktionen und -dispersionen des Enols, so erhält man die oben im Text gegebenen Werte.

[2]) Diese Zahlen sind mit Hilfe der Atomrefraktionen und -dispersionen für die Formel $C_5H_8O_2''$ berechnet.

[3]) Diese Zahlen bedeuten die im Mittel bei den Bestimmungen gefundenen Überschüsse über die für die Ketonformel berechneten Werte.

Diese Anmerkungen gelten für alle späteren derartigen Berechnungen.

Digitized by Google

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$CH_3-CH=CH-CO_2C_2H_5$	+0.54	+0,57	+20%	+21%
$CH_3-CH=C(CO_2C_2H_5)-CO_2C_2H_5$	+0,26	+0,27	+12%	+13%
$C_6H_5-CH=CH_2$	+1,10	+1,13	+45%	+45%
$C_6H_5-C(CO_2C_2H_5)=CH_2$	+0,48	+0,51	+23%	+27%

Man darf daher mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß auch zwischen den beiden Verbindungen $CH_3-C(OH)=CH-CO-CH_3$ und $CH_3-C(OH)(CO_2C_2H_5)-CO-CH_3$, d. h. den Enolen des Acetylacetons und des Diacetessigesters, ungefähr das gleiche Verhältnis bestehen wird. Man erhält dann aus der oberen der folgenden beiden Reihen von $E\Sigma$-Werten die untere als vermutliche Exaltationen des reinen Acetylaceton-Enols.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$CH_3-C(OH)(CO_2C_2H_5)-CO-CH_3$	+1,06	+1,13	+ 69%	+ 75%
$CH_3-C(OH)=CH-CO-CH_3$	*+2,20*	*+2,35*	*+130%*	*+140%*[1])

Die weitere Rechnung führt dann zu den nachstehenden Zahlen für das Acetylaceton.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Reines Enol	28,40	28,71	1,17	1,94
„ Keton	25,18	25,31	0,42	0,67
	3,22	3,40	0,75	1,27
Gefunden	2,20	2,33	0.51	0,87
% Enol	68	69	68	69

Der so erhaltene Wert von rund **69%** Enol kommt dem Meyerschen: 76% recht nahe; ebenso das Mittel aus

[1]) Der *kursive* Druck soll andeuten, daß diese Werte im Gegensatz zu den anderen nur auf Schätzung beruhen.

Digitized by Google

den beiden spektrochemischen Zahlen $\frac{95+69}{2} = 82 \pm 13\,\%$

Nimmt man den titrimetrisch gefundenen Wert als richtig an, so kann man aus ihm und den optischen Daten des gewöhnlichen Acetylacetons, d. h. des Keto-Enolgemisches, die spektrochemischen Konstanten des reinen Enols berechnen. Die folgenden Zahlenreihen, die keiner weiteren Erläuterung bedürfen, zeigen den Gang der Rechnung.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 76prozentiges Enol gegen Diketon	+2,20	+2,33	+0,51	+0,87
EM für 100prozentiges Enol gegen Diketon	+2,90	+3,07	+0,67	+1,15
Theoretische Werte für Diketon	25,18	25,31	0,42	0,67
Wahre Werte für Ketoenol .	28,08	28,38	1,09	1,82
Theoretische Werte für Ketoenol	26,20	26,36	0,51	0,81
EM für Ketoenol	+1,88	+2,02	+0,58	+1,01
$E\Sigma$ für Ketoenol	+1,88[1])	+2,02[1])	+114 %	+125 %

Methylacetylaceton,

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CO{-}CH_3 .$$

Aus Perkins (a. a. O.) Beobachtungen ergeben sich für die verschiedenen Möglichkeiten die folgenden spezifischen Exaltationen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,78	+0,83	+59 %
Für Ketoenol	−0,11	−0,09	+34 %
„ Dienol	−1,01	−1,00	+16 %

Die Refraktionswerte beweisen, daß die Substanz weder reines Diketon, noch reines Dienol sein kann. Zufällig stimmt das gefundene Brechungsvermögen mit dem für die Ketoenolformel berechneten überein, und Brühl (a. a. O.) hat daher die Substanz als einheitliches Ketoenol angesehen. Dabei hat er jedoch den Einfluß der Konjugation, der notwendigerweise eine Exaltation her-

[1]) Die $E\Sigma$-Werte stimmen hier mit den EM-Wertenü berein, weil das Acetylaceton das Molgewicht 100 hat.

Digitized by Google

vorrufen muß, nicht in Rechnung gestellt. Die Schätzung von Perkin, der aus der molekularen Refraktion und Rotation schloß, daß der Körper zur Hälfte aus Diketon, zur Hälfte aus Ketoenol bestehe, wird daher der Wahrheit näher kommen. Der von Perkin für die Dispersion $M_\beta - M_\alpha$ gefundene Wert steht in einem gewissen Mißverhältnis zur Größe des Brechungsvermögens und erscheint somit zweifelhaft. Er soll daher vorläufig nicht berücksichtigt werden, wie auch Brühl ihn nicht benutzt hat.

Aus der Bromtitration hat K. H. Meyer einen Gehalt von 31 Proz. Enol ermittelt.

Will man versuchen, aus den spektrochemischen Daten gleichfalls einen genaueren Wert abzuleiten, so kann man folgende Betrachtung anstellen. Unter den optisch untersuchten Körpern von ähnlichem Bau steht dem Enol des Methylacetylacetons, das *Oxymethylendiäthylketon* am nächsten. Man wird für das Brechungsvermögen dieser beiden Substanzen ungefähr das gleiche Verhältnis annehmen dürfen, wie es bei den *Äthyläthern* des *β-Oxyakrylsäureesters* und des *β-Oxycrotonsäureesters* (vgl. Tab. III, 1—2) besteht, da diese ein analoges Paar bilden. Dem entspricht die folgende Zusammenstellung.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$CH{=}CH-CO_2C_2H_5$ OC_2H_5	+0,93	+0,98	+ 41 %	+ 46 %
$CH_3.C{=}CH-CO_2C_2H_5$ OC_2H_5	+1,03	+1,08	+ 42 %	+ 47 %
$CH{=}C-CO-C_2H_5$ $OH\ CH_3$	+1,05	+1,12	+ 65 %	+ 67 %
$CH_3.C{=}C-CO-CH_3$ $OH\ CH_3$	+1,15	+1,22	+ 66 %	+ 68 %

Berechnet man mit Hilfe dieser Zahlen die „wahre" Molrefraktion der reinen Ketoenolform des Methylacetylacetons und dann weiter den Prozentgehalt an Enol im Gleichgewicht, so erhält man die folgenden Zahlen.

Digitized by Google

	M_α	M_D	
Reines Ketoenol	32,11	32,37	
„ Diketon	29,78	29,93	
	2,33	2,44	
Gefunden	0,88	0,94	
% Ketoenol	37,8	38,5	= 38% im Mittel.

Die Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Bromtitration ist mithin leidlich befriedigend.

Nachdem das Vorstehende niedergeschrieben worden war, erhielt ich von Herrn Claisen ein Präparat *Methylacetylaceton*, aus dessen Konstanten sich folgende Exaltationen berechnen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,61	+0,62	+31%	+33%
„ Ketoenol . . .	−0,28	−0,30	+10%	+13%
„ Dienol	−1,17	−1,21	− 4%	− 2%

Die Werte für die Refraktion weichen nicht allzusehr von den Perkinschen Beobachtungen ab, dagegen ist die Steigerung der Dispersion nicht so auffallend hoch wie bei dem Perkinschen Präparat, sondern steht im richtigen Verhältnis zu der Erhöhung des Zerstreuungsvermögens.

Die weitere Rechnung, der wieder die oben genannten Voraussetzungen zugrunde liegen, ergibt folgendes:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	32,11	32,37	0,96	1,55
„ Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
	2,33	2,44	0,47	0,77
Gefunden	0,70	0,71	0.15	0,26
% Ketoenol	30	29	32	34

oder im Mittel **31 Proz.**, d. h. zufällig genau den Wert, den die Bromtitration geliefert hat.

Im Anschluß hieran sei wieder die Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols unter Zugrundelegung dieses Wertes und der Beobachtungen am Claisenschen Präparat gegeben.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 31prozentiges Ketoenol gegen Diketon	+0,70	+0,71	+0,15	+0,26
EM für 100prozentiges Ketoenol gegen Diketon	+2,26	+2,29	+0,48	+0,84
Theoretische Werte für Diketon	29,78	29,93	+0,49	+0,78
Wahre Werte für Ketoenol . .	32,04	32,22	0,97	1,62
Theoretische Werte für Ketoenol	30,80	30,98	0,58	0,92
EM für Ketoenol	+1,24	+1,24	+0,39	+0,70
$E\Sigma$ für Ketoenol	+1,09	+1,09	+67%	+76%

Äthylacetylaceton,

$$CH_3-CO-\underset{\cdot}{CH}-CO-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\cdot}{C}=\underset{\cdot}{C}-CO-CH_3 .$$
$$\qquad\qquad C_2H_5 \qquad\qquad\qquad OH\ C_2H_5$$

Von dieser Verbindung ist bis jetzt nur die Molekularrotation bestimmt worden; die spektrochemischen Konstanten und das Verhalten gegen Brom wurden noch nicht ermittelt. Zur Ergänzung der vorstehenden Versuche habe ich zwei Präparate des Körpers optisch untersucht. Aus den befriedigend übereinstimmenden Beobachtungsreihen sind die nachstehenden $E\Sigma$-Werte abgeleitet worden.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,51	+0,55	+32%	+37%
„ Ketoenol . . .	−0,28	−0,27	+14%	+18%
„ Dienol	−1,08	−1,09	± 0%	+ 5%

Wie bei dem Methylderivat ergibt sich aus dieser Zusammenstellung ohne weiteres die Unmöglichkeit der Dienolformel und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gemisch von Diketon und Ketoenol vorliegt.

Um das Verhältnis der beiden Bestandteile zu ermitteln, wird man wie oben verfahren, d. h. die spezifischen Exaltationen des *Oxymethylendiäthylketons* als Vergleichsmaterial benutzen. Man darf also für das Ketoenol des Äthylacetylacetons die Werte

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}15 \quad E\Sigma_D = +1{,}22 \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +65\% \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 67\%$$

ansetzen und erhält aus ihnen die folgenden Zahlen:

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	36,87	37,15	1,07	1,74
„ Diketon	34,38	34,55	0,56	0,90
	2,49	2,60	0,51	0,84
Gefunden	0,66	0,70	0,18	0,33
% Ketoenol	27	27	35	39

Die aus dem Brechungsvermögen abgeleiteten Werte dürfen als zuverlässiger bewertet werden; man kann also den Gehalt an Enol im Äthylacetylaceton zu etwa **27 Proz.** annehmen. Zufällig stimmt dieser Betrag genau mit dem Wert überein, der sich aus Perkins Bestimmungen der molekularen Rotation des Körpers ergibt, wenn man dabei den möglichen Einfluß der Konjugation außer acht läßt. Stellt man ihn in Rechnung, so gelangt man zu einem etwas niedrigerem Wert.

Daß auf jeden Fall das *Äthyl*derivat unter gleichen Bedingungen weniger Enol enthält als die *Methyl*verbindung, ist mit anderen Beobachtungen im Einklang.

Da bei allen vorstehenden Berechnungen vorausgesetzt wurde, daß echte β-Diketone optisch normal sind, schien es nicht überflüssig, dies auch experimentell zu bestätigen. Es wurde zu diesem Zweck das *Dimethylacetylaceton*, $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CO-CH_3$, untersucht und festgestellt, daß es sich jener Erwartung gemäß verhält: $E\Sigma_\alpha = -0{,}01$ $E\Sigma_D = -0{,}02$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +2\%$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +1\%$.

Acetylmalonsäurediäthylester,

$$CH_3-CO-CH\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Brühl[1]) hielt die Substanz auf Grund einer spektrochemischen Untersuchung für reines Enol, während sie nach K. H. Meyer im Mittel nur 64 Proz. Enol enthält.

Wie bereits an anderer Stelle[2]) mitgeteilt wurde, haben E. Auffenberg und ich bei der Darstellung des Körpers nach verschiedenen Verfahren im Gegensatz zu den Lite-

[1]) a. a. O., S. 180ff.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 940 (1917).

Digitized by Google

raturangaben niemals ein konstant siedendes Produkt erhalten, vielmehr gingen die einzelnen Präparate, auch bei mehrfach wiederholter Rektifikation innerhalb von 10 bis 15 Graden über. Ob diese Erscheinung auf eine Änderung des Gleichgewichts zwischen Keton und Enol während der Destillation zurückzuführen ist, bleibt noch zu untersuchen. Den folgenden Betrachtungen liegen die Mittelwerte zugrunde, die sich aus Beobachtungen an höheren und niedrigeren Fraktionen ergeben.

Die Bestimmungen liefern folgende $E\Sigma$-Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,95	+0,97	+44 %	+46 %
„ Enol	+0,44	+0,46	+28 %	+31 %

Die Zahlen lassen auf einen beträchtlichen Enolgehalt schließen, doch bleibt dessen Höhe zunächst fraglich.

Zur genaueren Ermittlung wird man sich wieder auf die Beobachtungen an analogen Verbindungen stützen, von denen in erster Linie der *Oxymethylenmalonsäureester* in Betracht kommt. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß das Enol des Acetylmalonsäureesters sich zu diesem niedrigeren Homologen spektrochemisch ungefähr ebenso verhalten wird, wie der *Äthoxycrotonsäureester* zum *Äthoxymethylenessigester*, so kommt man mit Hilfe des nachstehenden Schemas zu den vermutlichen spezifischen Exaltationen der reinen Enolform des acetylierten Malonsäureesters.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\begin{matrix}CH{=}CH{-}CO_2C_2H_5\\ \dot{O}C_2H_5\end{matrix}$	+0,93	+0,98	+41 %	+46 %
$\begin{matrix}CH_3{-}C{=}CH{-}CO_2C_2H_5\\ \dot{O}C_2H_5\end{matrix}$	+1,03	+1,08	+42 %	+47 %
$\begin{matrix}CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \dot{O}H\end{matrix}$	+0,96	+0,98	+37 %	+41 %
$\begin{matrix}CH_3{-}C{=}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \dot{O}H\end{matrix}$	+1,06	+1,08	+38 %	+42 %

Digitized by Google

Die weitere Rechnung ergibt:

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	50,02	50,31	1,15	1,87
„ Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
	3,16	3,23	0,41	0,68
Gefunden	1,91	1,97	0,32	0,54
% Enol	60	61	78	79

Refraktion und Dispersion führen also in diesem Fall zu ziemlich abweichenden Ergebnissen. Wie meist, kann man auch hier die aus dem Brechungsvermögen abgeleiteten Zahlen als die wahrscheinlicheren ansehen. Sie stimmen mit dem Meyerschen Wert befriedigend überein; ebenso auch der Mittelwert aus allen Zahlenreihen, der **70 Proz.** ist.

Auf der Grundlage des Wertes der Bromtitration stellt sich weiter die Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols wie folgt:

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 64 prozentiges Enol gegen Keton	1,91	1,97	0,32	0,54
EM für 100prozentiges Enol gegen Keton	2,98	3,08	0,50	0,84
Theoretische Werte für Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
Wahre Werte für Enol . . .	49,84	50,16	1,24	2,03
Theoretische Werte für Enol .	47,88	48,13	0,83	1,32
EM für Enol	+1,96	+2,03	+0,41	+0,71
EΣ für Enol	+0,97	+1,00	+49%	+54%

Benzoylessigsäuremethylester.

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5—\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH—CO_2CH_3.$$

Optisch ist der Körper früher noch nicht untersucht worden. Aus der Bromtitration schließt K. H. Meyer, daß im Schmelzfluß 16,7 Proz. Enol enthalten sind.

Aus einer Beobachtungsreihe, die an einem frisch dargestellten und konstant siedenden Präparat ausgeführt wurde, ergaben sich folgende Werte:

Digitized by Google

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,94	+0,99	+51%	+58%
„ Enol	+0,37	+0,41	+40%	+45%[1])

Die Zahlen lassen erkennen, daß ein Ketoenolgemisch vorlag, doch ist ihre genauere Deutung schwieriger als in den bisher besprochenen Fällen.

Die erste Schwierigkeit liegt darin, daß hier für das reine Keton nicht wie sonst die theoretischen Werte der Molrefraktion und -dispersion eingesetzt werden können, denn der Körper besitzt ein konjugiertes System, muß also Exaltationen aufweisen. Nun lassen sich diese aber mit ziemlicher Sicherheit schätzen, da die $E\Sigma$-Werte einer größeren Zahl ähnlich gebauter Ketone bekannt sind. Aus den für die Homologen des Acetophenons seinerzeit[2]) mitgeteilten Werten kann man ableiten, daß für die Ketoform des Benzoylessigsäuremethylesters annähernd

$E\Sigma_\alpha = +0{,}43$ $E\Sigma_D = +0{,}48$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +29\%$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +31\%$

gelten wird. Daraus kann man dann die „wahren" Molrefraktionen und -dispersionen dieser Substanz berechnen.

Schwieriger ist die Ermittlung der wahren Konstanten des Enols. Bekannt sind die optischem Daten von den *Äthern* dieses Enols:[3])

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3$	+1,19	+1,27	+58%	+66%
$C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CO_2C_2H_5$	+1,19	+1,27	+58%	+64%

Aber es fehlt an einem sicheren Anhalt dafür, in welchem Verhältnis voraussichtlich die Exaltationen der Hydroxylverbindung zu denen dieser Äther stehen werden, da bisher kein vergleichbares Oxyderivat spektrochemisch untersucht worden ist. Man muß sich daher vorläufig

---

[1]) Ein nachträglich zur Kontrolle untersuchtes Präparat (vgl. exper. Teil) lieferte nahezu identische Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,96	+1,01	+52%	+59%
„ Enol	+0,39	+0,43	+41%	+46%

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2765 (1912).

[3]) Diese Annalen **413**, 258 (1917).

Digitized by Google

auf folgendes beschränken: In den Molekülen jener Äther spielen die Alkoxyle die Rolle störender Substituenten und setzen dementsprechend die Exaltationen der Stammkörper, der Zimtsäureester, beträchtlich herab, denn z. B. für den Methylester dieser Säure wurden die Werte

+1,94 +2,08 +95% +108%

gefunden. Freies Hydroxyl wird als kleinerer und leichterer Substituent weniger störend wirken, wie auch allgemein die Säuren mit der Atomgruppierung $-C=C-\underset{\cdot}{C}=O$ (OH) höhere Exaltationen besitzen als ihre Ester mit der Gruppe $C-C-\underset{\cdot}{C}=O.$ (OR) Soweit man nach dem noch ziemlich spärlichen und nicht ganz sicheren Material urteilen kann, scheinen die Exaltationen dieser Säuren durchschnittlich etwa anderthalbmal so groß zu sein wie die ihrer Ester. Das stimmt auch zu dem Verhältnis, wie es sich nach den oben mitgeteilten Zahlen für das Enol des Acetylacetons und seine Äther ergeben hat, nur daß hier der Unterschied in den Dispersionen noch größer ist.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$CH_3-\underset{\cdot}{C}(OH)=CH-CO-CH_3$	+1,88	+2,02	+114%	+125%
$CH_3-\underset{\cdot}{C}(OR)=CH-CO-CH_3$	+1,29	+1,38	+ 65%	+ 73%

Macht man mangels anderer Unterlagen die Voraussetzung, daß auch die Exaltationen der freien β-Oxyzimtsäure zu denen ihrer Äther sich ungefähr wie 3:2 verhalten werden, so liefert die übliche Rechnung die nachstehenden Zahlenreihen.

	M_α	M_D	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
Reines Enol	50,34	50,89	2,31	3,89
„ Keton	46.90	47.30	1,32	2,14
	3,44	3,59	0,99	1,75
Gefunden	0,90	0,92	0,22	0,43
% Enol	26	26	22	25

Digitized by Google

Der gefundene Mittelwert von **25 Proz.** Enol weicht nicht allzusehr von dem Ergebnis der Bromtitration 16,7 Proz. ab, kann aber natürlich wegen der unsicheren Grundlage der Berechnung zunächst nur als Näherungswert von unbestimmter Genauigkeit betrachtet werden.

Aber auch der Wert von K. H. Meyer erscheint zweifelhaft, wenn man ihn zum Ausgangspunkt für die Berechnung der wahren Exaltationen des Enols macht, wie folgende Zahlen zeigen:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 16,7prozentiges Enol gegen Keton	+0,90	+0,92	+0,22	+0,43
EM für 100prozentiges Enol gegen Keton	+5,39	+5,51	+1,32	+2,58
Theoretische Werte für konjugiertes Keton.	46,90	47,30	1,32	2,14
Wahre Werte für Enol . . .	52,29	52,81	2,64	4,72
Theoretische Werte für Enol .	47,15	47,49	1,10	1,77
EM für Enol	+5,14	+5,32	+1.54	+2,95
EΣ für Enol	+2,89	+2,99	+140%	+167%

Darnach würde das Enol erheblich höhere Exaltationen besitzen als der entsprechende Zimtsäureester, was als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden muß.

Benzoylessigsäureäthylester,

$$C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-C(OH)=CH-CO_2C_2H_5 .$$

Nach K. H. Meyer enthält der Gleichgewichtsester 29 Proz. Enol, was gut mit der molekularen Rotation der Verbindung übereinstimmt, denn Perkin[1]) schließt aus ihr, daß der Ester zu drei Vierteln aus Keton und zu einem Viertel aus Enol bestehe.

Aus drei Bestimmungsreihen an zwei verschiedenen Präparaten wurden folgende EΣ-Werte abgeleitet:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,99	+1,08	+55%	+63%
„ Enol	+0,47	+0,52	+44%	+51%

[1]) a. a. O., S. 832.

Digitized by Google

Wie man sieht, sind diese Werte sehr ähnlich denen, die beim Methylester erhalten wurden.

Die Berechnung des Prozentgehaltes gestaltet sich genau so wie im vorigen Fall und führt zu dem nachstehenden Ergebnis.

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	55,18	55,78	2,46	4,14
„ Keton	51,56	51,98	1,41	2,28
	3,62	3,80	1,05	1,86
Gefunden	1,08	1,12	0,28	0,56
% Enol	30	29	27	30

Der gefundene Mittelwert **29 Proz.** stimmt zufällig genau mit dem Ergebnis der Bromtitration überein.

Berechnet man wieder umgekehrt von diesem Wert aus die wahren Exaltationen des reinen Enols, so erhält man folgende Zahlen:

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 29prozentiges Enol gegen Keton	+1,08	+1,12	+0,28	+0,56
EM für 100prozentiges Enol gegen Keton	+3,72	+3,86	+0,97	+1,93
Theoretische Werte für Keton und Konjugation	51,56	51,98	1,41	2.28
Wahre Werte für Enol . . .	55,28	55,84	2,38	4,21
Theoretische Werte für Enol .	51,74	52,11	1,17	1.88
EM für Enol	+3,54	+3,73	+1,21	+2.33
EΣ für Enol	+1,84	+1,94	+103%	+124%

Diese Werte, die nach den früheren Darlegungen sich jedenfalls nicht weit von den richtigen entfernen werden, weichen stark von den für den Methylester gefundenen ab. Da sich aber die Enole beider Ester ohne Zweifel spektrochemisch nur sehr wenig voneinander unterscheiden werden, kommt man wiederum zu dem Schluß, daß die für den *Methylester* aus dem Ergebnis der Bromtitration abgeleiteten Konstanten fehlerhaft erscheinen.

Digitized by Google

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

$$C_6H_5-CO-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}-CO_2C_2H_5 .$$

Es wurden zwei Präparate des Körpers optisch untersucht. Die Beobachtungsreihen stimmten gut überein und lieferten im Mittel die folgenden Werte für die spezifischen Exaltationen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,55	+0,58	+28%	+31%
„ Enol	+0,08	+0,10	+21%	+22%

Die für die Ketonformel berechneten $E\Sigma$-Werte entsprechen ungefähr denen, die für ein einheitliches Keton obiger Formel zu erwarten sind. Schon daraus ergibt sich, daß die Substanz höchstens wenige Prozente von Enol enthalten kann. Zu dem gleichen Schluß gelangt man, wenn man die Berechnung im einzelnen durchführt.

Dieses Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung hat viel Wahrscheinlichkeit, da der Enolgehalt tautomerer Verbindungen durch den Eintritt von Alkylen regelmäßig herabgesetzt wird.

Methylbenzoylaceton,

$$C_6H_5-CO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CO-CH_3 .$$

Verschiedene Methoden haben übereinstimmend ergeben, daß die Stammsubstanz, das feste *Benzoylaceton*, als reines Enol anzusehen ist. Dagegen soll das *Methylderivat* nach Dieckmann[1]) auf Grund seines Verhaltens gegen Brom nur 6 Proz. Enol enthalten. Darnach würde in diesem Fall das eingetretene Alkyl das Gleichgewicht in ungewöhnlich starker Weise verschieben.

Das spektrochemische Verhalten des Körpers steht nicht ganz im Einklang damit. Ein nach Dieckmann dargestelltes Präparat lieferte im Mittel folgende $E\Sigma$-Werte:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2687 (1912).

Digitized by Google

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,87	+0,93	+52 %	+57 %
„ Enol	+0,28	+0,34	+41 %	+46 %

Diese Zahlen deuten auf einen beträchtlich höheren Enolgehalt hin. Um das Mengenverhältnis genauer berechnen zu können, bestimmte man weiter die optischen Konstanten eines *O-Methyläthers* des *Benzoylacetons*, der bei der Behandlung dieses Ketons mit Dimethylsulfat und Alkali gewonnen worden war.[1]) Aus den Beobachtungen ergaben sich die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_\alpha = +1{,}45$, $E\Sigma_D = +1{,}55$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +68\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +81\,\%$.

Nun steht dieser Äther seinem Bau nach zum Enol des Methylbenzoylacetons in einem ähnlichen Verhältnis wie die β-Alkoxyzimtsäureester zum Benzoylessigesterenol. Man kann daher annehmen, daß auch in diesem Fall die spezifischen Exaltationen des freien Enols rund um die Hälfte größer sein werden als die des Äthers. Ebenso kann man wieder, wie oben, voraussetzen, daß die Ketoform des Methylbenzoylacetons als Substitutionsprodukt des Acetophenons in ihren optischen Konstanten den Homologen dieses Ketons gleichen wird. Führt man auf diesen Grundlagen die Rechnung durch, so erhält man:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Reines Enol	53,95	54,56	2,34	4,13
„ Keton	49,85	50,26	1,38	2,27
	4,10	4,30	0,96	1,86
Gefunden	0,76	0,79	0,25	0,45
% Enol	19	18	26	24,

im Mittel also **22 Proz.** Enol.

Allerdings ist die Rechnung, auf der dieser Wert beruht, in besonderem Maße unsicher. Zunächst ist es zwar wahrscheinlich, daß jener Methyläther und das Enol des Benzoylacetons analog gebaut sind, d. h. den Formeln

$C_6H_5-\underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CO-CH_3$ und $C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CO-CH_3$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 996 (1912).

Digitized by Google

entsprechen, doch ist die Formel $C_6H_5-CO-CH=C(OCH_3)-CH_3$ für den Äther nicht völlig ausgeschlossen.[1]) Zweitens ist es fraglich, ob sich tatsächlich die Exaltationen jener Zimtsäurederivate und dieser Abkömmlinge des Benzalacetons gleich oder wenigstens annähernd gleich zu einander verhalten. Drittens endlich ist bei diesem Vergleich die mögliche spektrochemische Wirkung des Methyls im methylierten Benzoylaceton außer Betracht gelassen worden. Aber auch wenn man der Rechnung andere Annahmen, soweit diese möglich erscheinen, zugrunde legt, kommt man doch niemals zu einem ähnlich niedrigem Wert für den Enolgehalt, wie ihn Dieckmann gefunden hat.

Daß dieser Wert äußerst zweifelhaft erscheint, ergibt sich auch, wenn man aus ihm berechnet, welches die spektrochemischen Konstanten des reinen Enols sein müßten, denn man kommt dabei zu spezifischen Exaltationen, die für das Brechungsvermögen + 6—7 Einheiten und für das Zerstreuungsvermögen + 350—400 Proz. betragen. Das sind aber Werte, die für einen Körper von dieser Konstitution vollkommen unmöglich sind.

Allgemeines.

Aus den im Vorstehenden besprochenen Beispielen geht hervor, daß die refraktometrische Methode und die Bromtitration hinsichtlich der Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen im allgemeinen zu den gleichen oder mindestens ähnlichen Ergebnissen führen. Die früheren, zum Teil starken Widersprüche zwischen den beiden Methoden sind verschwunden, denn sie beruhten in erster Linie darauf, daß damals gewisse konstitutionelle Einflüsse auf das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen entweder noch nicht erkannt worden waren, oder in ihrer Wirkung zahlenmäßig nicht richtig

[1]) Vgl. Scheiber und Herold, diese Annalen **405**, 318 Anm. (1914).

Digitized by Google

bewertet werden konnten. Die Folge war in den meisten Fällen eine starke Überschätzung des Enolgehaltes, wenn auch mitunter das Gegenteil vorkam.

Trotz des Fortschrittes, der gegen den früheren Zustand durch die Ausbildung der Spektrochemie nach der quantitativen Seite hin erzielt worden ist, läßt aber doch die Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden zur Zeit noch manches zu wünschen übrig. Es ist kaum eine Frage, daß der größere Teil der Schuld hieran der Spektrochemie zufällt. Es fehlt ihr auf diesem Gebiete noch an einem genügend umfangreichen und völlig zuverlässigen Vergleichsmaterial, und daher sind die auf den optischen Daten aufgebauten Schlüsse, soweit es sich um quantitative Verhältnisse handelt, von ungleichem Wert und können, wie gezeigt, unter Umständen in recht weiten Grenzen schwanken. Aber auch die Ergebnisse der Bromtitration können nicht durchweg als fehlerfrei angesehen werden, ganz abgesehen von den Fällen, in denen K. H. Meyer selber die Unzulänglichkeit seiner Methode hervorgehoben hat. Wenn sich, wie in den oben angeführten Beispielen, aus den Werten der Bromtitration und einwandfreien optischen Bestimmungen Konstanten für reine Enole berechnen, die vielfach bewährten spektrochemischen Grundregeln widersprechen, dann ist der Fehler oder die Ungenauigkeit bei der chemischen Methode zu suchen.

Bei der Bromtitration wird vorausgesetzt, daß während der kurzen Zeit des Versuchs erstens der als Lösungsmittel dienende kalte Alkohol den Gleichgewichtszustand der ursprünglichen Substanz nicht verändert; zweitens auch das Brom oder der entstehende Bromwasserstoff keinen nennenswerten Einfluß darauf ausüben; drittens endlich vorhandenes Enol quantitativ in Bromid verwandelt wird. Daß diese drei Bedingungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze erfüllt sein können, hat K. H. Meyer in einer Reihe von Fällen durch genaue Versuche bewiesen. Wie weit dies aber für andere,

Digitized by Google

nicht in gleicher Weise untersuchte Beispiele gilt, bleibt zunächst eine offene Frage. Denn die Empfindlichkeit gegen Alkohol und Mineralsäuren wird ebenso wie die Anlagerungsgeschwindigkeit von Brom bei den einzelnen Ketonen und Enolen mehr oder weniger verschieden sein. Je tiefer die Versuchstemperatur ist, um so weniger können Lösungsmittel und sonstige Stoffe störend wirken, um so mehr wächst aber die Gefahr unvollständiger Bromaufnahme, und umgekehrt. Man wird also in der Praxis, wie dies auch K. H. Meyers Vorschriften erkennen lassen, bestrebt sein müssen, in jedem Fall die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln, ohne eine Gewähr dafür zu besitzen, wie weit bei der schließlich gewählten Arbeitsweise die einzelnen Fehlerquellen ausgeschaltet sind. Experimentell feststellen läßt sich dies nicht in einfacher Weise, denn die Übereinstimmung von Einzeltitrationen, die unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, beweist nur den gleichförmigen Verlauf der Versuche, also sozusagen die technische Brauchbarkeit des Verfahrens, schließt aber konstante Fehler nicht aus.

Bei der großen Bedeutung, die der möglichst genauen Ermittelung der Zusammensetzung typischer Keto-Enolgemische für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Tautomerie zukommt, ist es wünschenswert, daß die Ergebnisse der Bromtitration und der Refraktometrie mit anderen Hilfsmitteln nachgeprüft werden; namentlich in den Fällen, wo sich jene beiden Methoden noch nicht in genügender Übereinstimmung befinden.

Von den vielen chemischen und physikalischen Methoden, die zur Erforschung der Konstitution tautomerer Verbindungen vorgeschlagen worden sind, kommen nur wenige in Betracht. Denn die meisten haben sich nicht bewährt oder sind zurzeit für quantitative Zwecke noch nicht verwendbar.

Von den *physikalischen* Hilfsmitteln könnte allerdings vermutlich die *Molekularrotation* schon jetzt zur Kontrolle

Digitized by Google

mit Nutzen herangezogen werden, wenn das große von Perkin gesammelte Material nach neuen Gesichtspunkten durchgearbeitet würde. Soweit nach oberflächlichem Vergleich ein Urteil möglich ist, zeigen die Erscheinungen der molekularen Refraktion, Dispersion und Rotation eine weitgehende Ähnlichkeit, so daß in den meisten Fällen die Beobachtungen auf dem einen Gebiet durch die auf dem anderen gestützt werden. Aber darin liegt zugleich, daß die Molrotation vorläufig ebensowenig zur genaueren quantitativen Analyse tautomerer Gemische dienen kann wie die Refraktometrie, da ihr die gleiche Vorbedingung dazu fehlt.

Nicht viel anders steht es mit der *Absorptionsmethode*, die über ein reiches Material von Beobachtungen verfügt, sich aber noch im Anfangsstadium der quantitativen Entwicklung befindet. Auch für sie ist zunächst die Beschaffung eines völlig zuverlässigen Vergleichmaterials notwendig, damit eine sichere zahlenmäßige Deutung ihrer Versuchsergebnisse möglich wird.

So gibt es m. E. vorläufig nur einen Weg, um mit Hilfe physikalischer Konstanten zu Zahlen zu gelangen, die unbedingtes Vertrauen verdienen. Es ist der von Knorr eingeschlagene, der auf der Reindarstellung der tautomeren Formen beruht. Er ist freilich zugleich der mühsamste, denn mit der, oft schon an sich schwierigen, Trennung der Isomeren ist es nicht getan, sondern es müssen die verschiedenen Konstanten, also in erster Linie Dichte und Brechungsindices der einzelnen Formen und ihrer Gemische, bei verschiedenen Temperaturen unter Einhaltung aller der Vorsichtsmaßregeln bestimmt werden, die beim Arbeiten mit diesen leicht veränderlichen Substanzen erforderlich sind. Auch müssen diese Versuche ergänzt werden durch entsprechende Bestimmungen an ähnlich gebauten, konstitutiv unveränderlichen Verbindungen, damit Fehlerquellen nach Möglichkeit erkannt und vermieden werden können. In manchen Fällen werden die technischen Schwierigkeiten voraus-

Digitized by Google

sichtlich so groß sein, daß es fraglich erscheint, ob ihre restlose Überwindung möglich sein wird. Andere bieten Aussicht auf leichtere Erfolge; zu ihnen dürften z. B. die Ester der Benzoylessigsäure gehören.

Wenn auch die Isolierung der desmotropen Formen in vollkommener Reinheit zu wünschen ist, so würde doch auch die Untersuchung von Präparaten, die etwa noch 1—2 Proz. des Isomeren enthielten, sehr wertvoll sein. Namentlich für die Ketoformen würde dieser Reinheitsgrad häufig genügen, während die Gewinnung völlig reiner Enole, wenigstens vom spektrochemischen Standpunkt aus, wichtiger wäre und unter Umständen schon allein genügen könnte.

Unter den *chemischen* Methoden zur Untersuchung von Keto-Enolgemischen ist neben der Bromtitration die von Scheiber und Herold[1]) empfohlene „*Ozonspaltung*" die aussichtsreichste. In einer Beziehung ist sie sogar allen anderen Verfahren überlegen, denn sie allein vermag etwas über die Struktur der durch Enolisierung entstandenen Produkte auszusagen. Dies ist besonders in den Fällen von Bedeutung, in denen die Gemische neben Keton nicht nur Enol, sondern auch gewisse Mengen von Dienol enthalten, denn es ist klar, daß eine Beimengung von Dienol die Ergebnisse sowohl der titrimetrischen, wie der refraktometrischen Methode in einer nicht ohne weiteres festzustellenden Weise beeinflussen muß.

Nun darf man freilich nicht darauf rechnen, mit Hilfe der Ozonmethode eine genaue quantitative Bestimmung aller Bestandteile tautomerer Gemische leicht durchführen zu können. Dazu werden die Schwierigkeiten der Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte in vielen Fällen zu groß sein, zumal die Einwirkung des Ozons je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Verbindungen führen kann. Will man jedoch die Ozon-

[1]) Diese Annalen **405**, 295 (1914).

Digitized by Google

methode nur zur Nachprüfung der auf anderen Wegen erhaltenen Ergebnisse benutzen, so wird es in der Regel genügen, erstens die Menge des unveränderten Ausgangsmaterials, die dessen ursprünglichen Gehalt an Keton angibt, zu ermitteln und zweitens möglichst genau festzustellen, ob tatsächlich Dienol vorhanden war, und wie hoch sein Betrag anzusetzen ist. Die erste Aufgabe wird sich voraussichtlich lösen lassen, wobei man z. B. an die schwerlöslichen Kuppelungsprodukte von Diketonen und Ketonsäureestern mit gewissen Diazoverbindungen denken könnte. Schwieriger erscheint die Erfüllung der zweiten Forderung, doch werden die weiteren Versuche von Scheiber hoffentlich diese Zweifel beseitigen. Gelingt es überdies, auch das Hauptspaltungsprodukt der Enolform entweder unmittelbar oder in Form eines passenden Derivats quantitativ abzuscheiden, wie dies den genannten Forschern schon gelegentlich geglückt ist, so ist dies natürlich sehr erwünscht, namentlich dann, wenn die Bestimmung des unveränderten Ketons auf Schwierigkeiten stößt.

Die im Vorstehenden angedeutete physikalische und chemische Kontrolle der Bromtitration wird ein sicheres Urteil darüber ermöglichen, worauf die zurzeit noch bestehenden Verschiedenheiten in den Ergebnissen der einzelnen Verfahren zurückzuführen sind, und in welchem Umfang die titrimetrische Methode genaue Zahlenwerte zu liefern vermag. Je günstiger diese Prüfung für die Bromtitration ausfällt, um so erwünschter wird dies sein, da sie in der Einfachheit der Mittel und der Bequemlichkeit der Ausführung alle anderen Verfahren übertrifft und daher, genügende Genauigkeit vorausgesetzt, besonders zu systematischen Versuchen auf dem Gebiet der Tautomerie sich eignet.

Aber auch die refraktometrische Methode wird aus solchen vergleichenden Untersuchungen Nutzen ziehen. Denn in dem Maße, wie unsere Kenntnisse von den physikalischen Konstanten reiner Ketone und Enole und

Digitized by Google

von der wahren Zusammensetzung aller Arten Keto-Enolgemische wachsen, um so sicherer und leichter kann man umgekehrt aus dem spektrochemischen Verhalten solcher Gemische Schlüsse auf das Verhältnis ihrer Bestandteile ziehen. Die Verwendung der refraktometrischen Methode in der Praxis wird wesentlich von dem Grad der Zuverlässigkeit abhängen, den man der Bromtitration zubilligen kann. Genügt diese allen Anforderungen, so wird man, wie ich bereits früher[1]) erklärte, auch in Zukunft die Spektrochemie auf diesem Gebiet, von Sonderfragen abgesehen, hauptsächlich zu Kontrollzwecken verwenden, während ihr im anderen Falle eine selbständigere Bedeutung zukommen würde.

Das spektrochemische Material, das über tautomere Verbindungen und deren Abkömmlinge im Laufe der Jahre von mir gesammelt worden ist, gebe ich im folgenden nur so weit wieder, als es sich auf die besprochenen Fragen bezieht und neue Daten bringt. Bestimmungen, die besonderen Zwecken dienten, beispielsweise der Ermittelung des Einflusses der Temperatur auf Gleichgewichtsgemische, lasse ich fort.

Den Herren Dr. A. Boennecke und Dr. W. Müller, die mich bei dieser Arbeit mit Eifer und Geschick unterstützt haben, sage ich dafür herzlichen Dank; nicht minder den Herren Claisen und Moureu für die freundliche Überlassung einer Anzahl wertvoller Präparate.

Experimentelles.

Die meisten der untersuchten Verbindungen waren bereits bekannt; wenn bei ihrer Darstellung nicht wesentlich von den Literaturangaben abgewichen wurde, wird nur auf diese hingewiesen.

Die Gewinnung der *Äthyläther von Oxymethylenverbindungen* bot anfangs Schwierigkeiten, denn schon Bishop, Claisen und Sinklair[2]) fanden, daß bei der Methy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3542 (1911).

[2]) Diese Annalen **281**, 396 (1894).

Digitized by Google

lierung des Oxymethylenmenthons mit Natriummethylat und Jodmethyl neben dem gewünschten O-Methylderivat die isomere, am Kohlenstoff methylierte Verbindung entsteht, die dann weiter Spaltung erleidet. Arbeitet man mit größeren Mengen, so lassen sich allerdings die höher siedenden O-Äthylderivate von diesen Spaltungsprodukten durch Fraktionierung trennen, doch muß die Destillation mehrfach wiederholt werden, so daß die Ausbeuten recht mäßig sind; auch bleibt die Einheitlichkeit der schließlich erhaltenen Produkte immer etwas zweifelhaft.

Ich bin daher Herrn Claisen zu besonderem Dank dafür verbunden, daß er mir eine kürzlich von ihm ausgearbeitete neue Arbeitsweise zur Herstellung derartiger Körper mitteilte, nach der alle in dieser Arbeit erwähnten *Äthoxymethylenderivate von Ketonen* in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit gewonnen werden konnten. Die Beschreibung des neuen Verfahrens wird Herr Claisen seinerzeit veröffentlichen.

Für die Gewinnung der *Acetate* von Oxymethylenverbindungen erwies sich in allen Fällen die Pyridinmethode als sehr geeignet. Zur Lösung des Oxymethylenderivats in reinem Pyridin tropfte man unter Eiskühlung frisch über Dimethylanilin destilliertes Acetylchlorid, ließ das Gemisch einige Stunden stehen, verdünnte den entstandenen dicken Krystallbrei mit Äther, saugte das ausgeschiedene salzsaure Pyridin ab und rektifizierte schließlich das Filtrat, nachdem man es nötigenfalls zuvor getrocknet hatte. Ausbeute und Reinheit der Präparate ließen in keinem Fall zu wünschen übrig.

Die *Oxymethylenverbindungen* sind im folgenden stets als solche, nicht als Formylderivate bezeichnet. Doch sind die theoretischen Werte der Molrefraktionen und -dispersionen, sowie die Exaltationen bei einigen dieser Verbindungen auch für die Aldehyd- und die Dienolformeln angeführt, weil sie für Vergleichszwecke von Wert sind und den im allgemeinen Teil besprochenen $E\Sigma$-Werten zugrunde liegen. Damit diese Zahlen von

Digitized by Google

den praktisch in erster Linie in Betracht kommenden Enolwerten leichter unterschieden werden können, sind sie *kursiv* gesetzt. Die EΣ-Werte werden nur für die Enolformeln angeführt.

Wo es sich um *Keto-Enolgemische* handelt, werden beide Formeln nebst den zugehörigen spektrochemischen Werten gegeben. Beim *Acetylaceton* ist außerdem noch die Dienolform berücksichtigt. Die EΣ-Werte sind in diesen Fällen weggelassen.

In einer Reihe von Fällen konnte, auch bei wasserhellen Substanzen, die Linie Hγ nicht sicher abgelesen werden, da die benutzte Wasserstoffröhre nicht mehr ganz leistungsfähig war (vgl. allg. Teil), Ersatz aber nicht beschafft werden konnte. Die betreffenden Bestimmungen sind mit einem Fragezeichen versehen.

Ein Sternchen bei Zahlenangaben bedeutet, daß diese durch Umrechnung aus den von anderen Forschern gegebenen Originaldaten erhalten wurden.

Die Dichtebestimmungen sind auf den luftleeren Raum bezogen.

I. Oxymethylenderivate.

1. Abkömmlinge von Ketonen.

Oxymethylendiäthylketon, $CH_3.CH_2.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}:CH.OH$, 114,08.

Der Körper wurde nach Claisen und Meyerowitz[1]) aus Diäthylketon und Ameisensäureäthylester gewonnen; nur wandte man als Kondensationsmittel statt Natriumäthylat metallisches Natrium an und ersetzte in einem zweiten Versuch den Äthylester durch den Amylester. Aus 25 g Keton, 7,2 g Natrium, 72 g Äther und 22 g Ameisensäureäthylester bzw. 35 g Ameisensäureamylester wurden 12,5 bzw. 16 g reines Oxymethylenderivat gewonnen. Die Präparate schmolzen, wie angegeben, bei 40° und siedeten unter 18 mm Druck bei 54—56°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3275 (1889).

Digitized by Google

$d_4^{15,8}$ = 0,9630; daraus $d_4^{48,9}$ = 0,9653, d_4^{20} = 0,988(?). — n_α = 1,45375, n_D = 1,45792, n_β = 1,46955, n_γ = 1,47926 bei 48,9°. — n_D^{20} = 1,4709(?).

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_6H_{10}O''_2$	*29,78*	*29,93*	*0,49*	*0,78*
	$C_6H_{10}O'O''$	30,80	30,98	0,58	0,92
	$C_6H_{10}O'_2$	*31,82*	*32,02*	*0,67*	*1,06*
	Gef.	32,00	32,25	0,95	1,53
EM für	Ketoaldehyd	*+2,22*	*+2,32*	*+0,46*	*+0,75*
	Ketoenol	+1,20	+1,27	+0,37	+0,61
	Dienol	*+0,18*	*+0,23*	*+0,28*	*+0,47*
EΣ für	Ketoenol	**+1,04**	**+1,12**	**+66%**	**+68%**

Eine Kontrollbestimmung, die bei 48,0° ausgeführt wurde, gab fast identische Zahlen.

Äthoxymethylendiäthylketon, $CH_3.CH_2.CO.\overset{\cdot}{C}:CH.OC_2H_5$, 142,11.
$\quad\quad\quad

Druck erhalten. Die Substanz ist ein wasserhelles Öl, das bei 0° nicht erstarrt.

22,920 mg gaben 51,660 CO_2 und 16,040 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_3$	Gef.
C	61,5	61,5
H	7,8	7,8

$d_4^{18,25} = 1{,}0342$. — $d_4^{20} = 1{,}033$. — $n_\alpha = 1{,}46116$, $n_D = 1{,}46486$, $n_\beta = 1{,}47488$, $n_\gamma = 1{,}48438$(?) bei 18,25°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O{\cdot}O''_2$	40,12	40,34	0,74	1,17
Gef.	41,43	41,72	1,06	1,78
EM	+1,31	+1,38	+0,32	+0,61
EΣ	+0,84	+0,88	+43%	+52%

Oxymethylenpinakolin, $(CH_3)_3C.CO.CH{:}CH.OH$, 128,10.

Man stellte den Körper nach den Angaben von Couturier und Vignon[1]) dar. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht.

I. Siedep.$_{19}$ = 63,5°. — $d_4^{20,6} = 0{,}9343$; daraus $d_4^{20,15} = 0{,}9347$. — $d_4^{20} = 0{,}935$. — $n_\alpha = 1{,}44834$, $n_D = 1{,}45263$, $n_\beta = 1{,}46377$, $n_\gamma = 1{,}47449$ bei 20,15° — $n_D^{20} = 1{,}4527$.

II. Siedep.$_{18}$ = 52,3°; C. u. V.: Siedep.$_{18}$ 53—54°. — $d_4^{17,1} = 0{,}9371$; daraus $d_4^{17,5} = 0{,}9368$. — $d_4^{20} = 0{,}935$. — $n_\alpha = 1{,}44979$, $n_D = 1{,}45407$, $n_\beta = 1{,}46539$, $n_\gamma = 1{,}47629$ bei 17,5° — $n_D^{20} = 1{,}4529$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_7H_{12}O''_2$	*34,38*	*34,55*	*0,56*	*0,90*
	$C_7H_{12}O{\cdot}O''$	35,40	35,59	0,65	1,04
	$C_7H_{12}O'_2$	*36,42*	*36,64*	*0,74*	*1,17*
Gef.	I.	36,71	37,02	1,09	1,84
	II.	36,73	37,04	1,10	1,86
EM für Ketoaldehyd (Mittel)		*+2,34*	*+2,48*	*+0,54*	*+0,95*
„ „ Ketoenol	„	+1,32	+1,44	+0,45	+0,81
„ „ Dienol	„	*+0,30*	*+0,39*	*+0,36*	*+0,68*
EΣ „ Ketoenol	„	+1,03	+1,13	+69%	+78%

Äthoxymethylenpinakolin, $(CH_3)_3C.CO.CH{:}CH.OC_2H_5$, 156,13.

Aus 8 g Ausgangsmaterial wurden nach zweimaliger Destillation fast 7 g reiner Äther gewonnen, der unter

[1]) Zentralbl. 1905, II, 394.

Digitized by Google

16 mm Druck bei 103—104° siedete. Er ist ein wasserhelles, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl.

21,530 mg gaben 55,005 CO_2 und 20,590 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2$	Gef.
C	69,2	69,7
H	10,3	10,7

$d_4^{14,3} = 0{,}9157$; daraus $d_4^{14,2} = 0{,}9158$. — $d_4^{20} = 0{,}911$. — $n_\alpha = 1{,}45697$, $n_D = 1{,}46048$, $n_\beta = 1{,}47052$, $n_\gamma = 1{,}47951$(?) bei 14,2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O{\cdot}O''$	44,71	44,95	0,80	1,27
Gef.	46,43	46,73	1,18	1,96
EM	+1,72	+1,78	+0,38	+0,69
EΣ	+1,10	+1,14	+48%	+54%

Acetoxymethylenpinakolin,

$(CH_3)_3C.CO.CH{:}CH.O.COCH_3$, 170,11.

Aus 7 g Oxymethylenderivat, 4,8 g Pyridin und 7,1 g Acetylchlorid erhielt man gegen 6 g Acetat. Der Körper siedete unter 16 mm Druck bei 118—118,5° und erstarrte bereits während der Destillation zu großen, tafeligen Kristallen. Nach dem Abpressen auf Ton schmolzen sie unscharf bei 42—43°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther scharf bei 44—45°. Der Körper bildet glasglänzende, durchsichtige, rhomboedrische Tafeln und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

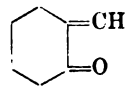
20,135 mg gaben 46,790 CO_2 und 15,620 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_2$	Gef.
C	62,8	63,4
H	8,2	8,7

$d_4^{52,65} = 0{,}9650$; daraus $d_4^{52,3} = 0{,}9645$. — $d_4^{20} = 0{,}992$? — $n_\alpha = 1{,}44122$, $n_D = 1{,}44434$, $n_\beta = 1{,}45359$, $n_\gamma = 1{,}46226$(?) bei 53,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4593$?.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O{\cdot}O''_2$	44,72	44,96	0,81	1,29
Gef.	46,60	46,88	1,12	1,91
EM	+1,88	+1,92	+0,31	+0,62
EΣ	+1,11	+1,13	+38%	+48%

Digitized by Google

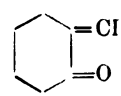
Oxymethylencyclohexanon,  , 126,08.

Es wurden mehrere Präparate nach der Vorschrift von Borsche[1]) dargestellt. Die Siedepunkte lagen bei 87° unter 10 mm, 87°—89° unter 14 mm und 91° unter 16 mm Druck. Borsche fand Siedep.$_{14}$ = 87°.

I. $d_4^{14,9}$ = 1,0894. — d_4^{20} = 1,085. — n_α = 1,50885, n_D = 1,51434, n_β = 1,52976, n_γ = 1,54510 bei 14,9°. — n_D^{20} = 1,5120.

II. $d_4^{16,1}$ = 1,0904; daraus $d_4^{15,95}$ = 1,0905. — d_4^{20} = 1,087. — n_α = 1,50956, n_D = 1,51494, n_β = 1,53014, n_γ = 1,54536 bei 15,95° — n_D^{20} = 1,5131.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O'O''$		33,21	33,39	0,60	0,98
Gef.	I.	34,55	34,87	1,19	2,05
	II.	34,55	34,86	1,17	2,02
EM (Mittel)		+1,34	+1,48	+0,58	+1,06
EΣ	„	+1,06	+1,17	+97%	108%

Äthoxymethylencyclohexanon,  , 154,11.

Aus 14 g Ausgangssubstanz erhielt man nach dem Claisenschen Verfahren ungefähr 13 g Äthyläther, der unter 16 mm Druck bei 128,2—128,4° siedete. In diesem Fall gelang es auch, ein annähernd reines Präparat durch Äthylierung mit Jodäthyl und Natriumäthylat zu gewinnen, doch sollen hier nur die Konstanten der nach Claisen dargestellten Probe wiedergegeben werden.

20,900 mg gaben 54,105 CO_2 und 17,725 H_2O.

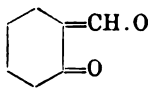
	Ber. für $C_9H_{14}O_2$	Gef.
C	70,1	70,6
H	9,2	9,5

$d_4^{11,0}$ = 1,0289; daraus $d_4^{10,8}$ = 1,0291. — d_4^{20} = 1,021. — n_α = 1,49615, n_D = 1,50019, n_β = 1,51161, n_γ = 1,52218 bei 10,8°. — n_D^{20} = 1,4961.

[1]) Diese Annalen **377**, 84 (1910).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O^{\cdot}O''$	42,53	42,75	0,75	1.21
Gef.	43,76	44,06	1,15	1.93
EM	+1,23	+1,31	+0,40	+0,72
EΣ	+0,80	+0,85	+53%	+60%

Acetoxymethylencyclohexanon,  , 168,10.

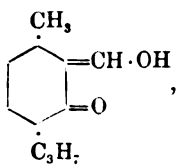
Aus 5 g Oxymethylenderivat, 3,1 g Pyridin und 4,7 g Acetylchlorid wurden 4—5 g Acetat erhalten. Nach der ersten Destillation war die Substanz stark gelb gefärbt; nach der zweiten war sie farblos, wurde aber beim Stehen an der Luft rasch bräunlich. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 142–143°.

21,000 mg gaben 49,805 CO_2 und 14,425 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_3$	Gef.
C	64,2	64,7
H	7,2	7,7

$d_4^{15,8} = 1{,}1150$; daraus $d_4^{15,6} = 1{,}1152$. — $d_4^{20} = 1{,}111$. — $n_\alpha = 1{,}49537$, $n_D = 1{,}49936$, $n_\beta = 1{,}51041$ bei 15,6°.[1] — $n_D^{2''} = 1{,}4974$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O^{\cdot}O''_2$	42,53	42,76	0,76
Gef.	43,99	44,29	1,12
EM	+1,46	+1,53	+0,36
EΣ	+0,87	+0,91	+45%

Oxymethylenmenthon,  , 182,14.

Von den beiden untersuchten Präparaten war das eine nach der Vorschrift von Bishop, Claisen und Sinclair[2]), das andere nach einer neuerdings von Herrn Claisen empfohlenen Abänderung dargestellt worden. Da das letztere anscheinend besonders rein war, sollen

[1]) n_γ konnte nicht bestimmt werden.

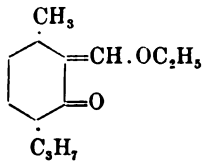
[2]) Diese Annalen 281, 394 (1894).

Digitized by Google

hier nur die Bestimmungen an dieser Probe mitgeteilt werden.

Siedep.$_{16}$ = 125,8—126°; Claisen: Siedep.$_{13-18}$ = 121°. — $d_4^{15,5}$ = 1,0010. — d_4^{20} = 0,997; Claisen: 0,997*. — n_α = 1,49556, n_D = 1,49997, n_β = 1,51268, n_γ = 1,52496 bei 15,5°. — n_D^{20} = 1,4980.

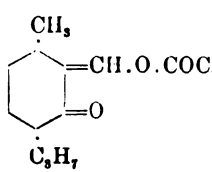
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{18}O'O''$ =	51,60	51,87	0,89	1,43
	Gef.	53,12	53,52	1,54	2,64
	EM	+1,52	+1,65	+0,65	+1,21
	EΣ	**+0,83**	**+0,91**	+73%	+85%

Äthoxymethylenmenthon,  , 210,18.

Ein von Herrn Claisen zur Verfügung gestelltes älteres Präparat wurde durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen beigemengter Zersetzungsprodukte befreit und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zweimal im Vakuum rektifiziert.

Siedep.$_{13-19}$ = 148,5°; Claisen: Siedep.$_{14}$ = 143—145°. — $d_4^{15,15}$ = 0,9696. — d_4^{20} = 0,965; Claisen: 0,965.* — n_α = 1,48587, n_D = 1,48945, n_β = 1,49954, n_γ = 1,50907 bei 15,15°. — n_D^{20} = 1,4873.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{13}H_{22}O'O''$ =	60,92	61,22	1,03	1,67
	Gef.	62,22	62,61	1,49	2,51
	EM	+1,30	+1,39	+0,46	+0,84
	EΣ	**+0,62**	**+0,66**	+45%	+50%

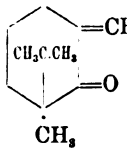
Acetoxymethylenmenthon,  , 224,16.

Aus 8 g Oxymethylenmenthon, 3,5 g Pyridin und 5,2 g Acetylchlorid wurden nach zweimaliger Destillation ungefähr 7 g reines Acetat erhalten.

Digitized by Google

Siedep.$_{15}$ = 164,6—166°; Claisen:[1]) Siedep.$_{12-13}$ = 160—162°. — $d_4^{16,0}$ = 1,0318. — d_4^{20} = 1,028. — n_α = 1,48415, n_D = 1,48754, n_β = 1,49697, n_γ = 1,50520 bei 16,0°. — n_D^{20} = 1,4857.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{13}H_{20}O{\cdot}O''_2$ =	60,92	61,23	1,04	1,69
	Gef.	62,17	62,54	1,40	2,29
	EM	+1,25	+1,31	+0,36	+0,60
	EΣ	**+0,56**	**+0,58**	**+35%**	**+36%**

Methoxymethylencampher,  , 194,14.

Ein von Herrn Claisen übersandtes älteres Präparat wurde in der gleichen Weise gereinigt wie das Äthoxymethylenmenthon. Das Präparat wurde in unterkühltem Zustand untersucht.

Siedep.$_{17}$ = 143—143,5°. — $d_4^{15,2}$ = 1,0234. — d_4^{20} = 1,019. — n_α = 1,50524, n_D = 1,50913, n_β = 1,51997, n_γ = 1,52986 bei 15,2°. — n_D^{20} = 1,5070.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{12}H_{18}O{\cdot}O''$ =	54,13	54,40	0,92	1,49
	Gef.	56,29	56,65	1,38	2,30
	EM	+2,16	+2,25	+0,46	+0,81
	EΣ	**+1,11**	**+1,16**	**+50%**	**+54%**

Ein von Brühl[2]) untersuchtes Präparat, das etwas abweichende Konstanten besaß, scheint nicht ganz rein gewesen zu sein.

2. Abkömmlinge von Säuren.

Acetoxymethylenessigsäureäthylester, $CH_3.CO.O.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$, 158,08.

Der Körper wurde genau nach v. Pechmanns[3]) Vorschrift dargestellt.

[1]) Diese Annalen **281**, 397 (1894).
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 136, 142, 146 (1894).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1049 (1892).

Digitized by Google

Siedep.$_{22}$ = 107°; v. Pechmann: Siedep.$_{46}$ = 126°. — $d_4^{18,3}$ = 1,0903; daraus $d_4^{18,1}$ = 1,0905. — d_4^{20} = 1,089. — n_α = 1,44382, n_D = 1,44742, n_β = 1,45601, n_γ = 1,46382 bei 18,1°. — n_D^{20} = 1,4466.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_7H_{10}O'_2O''_2$	37,16	37,37	0,68	1,08
	Gef.	38,50	38,77	0,91	1,49
	EM	+1,34	+1,40	+0,23	+0,41
	EΣ	+0,85	+0,89	+34%	+38%

α-Oxymethylenpropionsäureäthylester.

$HO.CH{:}C.CO_2C_2H_5$, 130,08.
CH_3

Die Verbindung wurde nach den Angaben von W. Wislicenus[1]) dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Nach der ersten Untersuchung wurde das Präparat nochmals destilliert und erneut untersucht. Der Siedepunkt lag bei 52,5° unter 13 mm Druck.

Ia. $d_4^{15,9}$ = 1,0271. — d_4^{20} = 1,024. — n_α = 1,42569, n_D = 1,42906, n_β = 1,43617, n_γ = 1,44279 bei 15,9°. — n_D^{20} = 1,4272.

Ib. $d_4^{16,1}$ = 1,0268. — d_4^{20} = 1,024. — n_α = 1,42559, n_D = 1,42876, n_β = 1,43602, n_γ = 1,44269 bei 16,1°. — n_D^{20} = 1,4270.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_6H_{10}O'O''_2$	*31,42*	*31,57*	*0,50*	*0,80*
„ „	$C_6H_{10}O'O'O''$	32,44	32,62	0,59	0,94
Gef.	Ia.	32,43	32,66	0,70	1,14
	Ib.	32,44	32,65	0,69	1,13
EM für Aldehyd (Mittel)		*+1,02*	*+1,09*	*+0,20*	*+0,34*
„ „ Enol	„	±0,00	+0,04	+0,11	+0,20
EΣ „ „	„	±0,00	+0,03	+22%	+25%

Acetoxymethylenpropionsäureäthylester,

$CH_3.CO.O.CH{:}C.CO_2C_2H_5$, 172,10.
CH_3

Nach den Angaben v. Pechmanns[2]) dargestellt. Siedep.$_{11}$ = 101—102°; v. P.: Siedep.$_{48}$ 132°. Nachdem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2934 (1887).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1051 (1892).

Digitized by Google

das Präparat (Ia) ungefähr ein Vierteljahr gestanden hatte, wurde es, ohne zuvor nochmals destilliert worden zu sein, abermals untersucht (Ib).

Ia. $d_4^{16,6} = 1{,}0686$. — $d_4^{20} = 1{,}066$. — $n_\alpha = 1{,}44743$, $n_D = 1{,}45082$, $n_\beta = 1{,}45939$, $n_\gamma = 1{,}46678$ bei 16,6°. — $n_D^{20} = 1{,}4493$.

Ib. $d_4^{18,6} = 1{,}0686$. — $d_4^{20} = 1{,}067$. — $n_\alpha = 1{,}44558$, $n_D = 1{,}44903$, $n_\beta = 1{,}45760$, $n_\gamma = 1{,}46501$ bei 18,6°. — $n_D^{20} = 1{,}4484$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O{\cdot}O''_2$		41,76	41,98	0,75	1,19
Gef.	Ia.	43,07	43,35	0,99	1,60
	Ib.	42,91	43,20	1,00	1,61
EM (von Ia)		+1,31	+1,37	+0,24	+0,41
ΣΣ („ Ib)		**+0,76**	**+0,80**	+32%	+34%

Oxymethylenacetessigsäureäthylester,

$CH_3.CO.C(CH.OH).CO_2C_2H_5$, 158,08.

Es wurden zwei Präparate, die nach der Claisenschen[1]) Vorschrift über das Kupfersalz dargestellt worden waren, untersucht.

I. Siedep.$_{18} = 95°$; Claisen: Siedep.$_{21} = 95°$. — $d_4^{17,4} = 1{,}1334$; daraus $d_4^{16,9} = 1{,}1338$. — $d_4^{20} = 1{,}131$; Claisen: 1,135*. — $n_\alpha = 1{,}46925$, $n_D = 1{,}47376$, $n_\beta = 1{,}48565$, $n_\gamma = 1{,}49673$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4724$.

II. Siedep.$_{10} = 76{,}4$—77°. — $d_4^{15,0} = 1{,}1397$. — $d_4^{20} = 1{,}135$. — $n_\alpha = 1{,}47147$, $n_D = 1{,}47598$, $n_\beta = 1{,}48798$, $n_\gamma = 1{,}49910$ bei 15,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4737$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_7H_{10}O{\cdot}O''_2$	*36,02*	*36,20*	*0,58*	*0,94*
	$C_7H_{10}O'O{\cdot}O''_2$	37,04	37,25	0,67	1,08
Gef.	I.	38,85	39,17	1,16	1,94
	II.	38,80	39,12	1,16	1,93
EM für Aldehyd (Mittel)		*+2,81*	*+2,95*	*+0,58*	*+1,00*
„ „ Enol	„	+1,79	+1,90	+0,49	+0,86
EΣ „ „	„	**+1,13**	**+1,20**	+73%	+80%

[1]) Diese Annalen **297**, 20 (1897)

Digitized by Google

Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester,

$CH_3.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.CO_2C_2H_5$, 186,11.
$\underset{\cdot\cdot}{C}H.OC_2H_5$

Auch von dieser Verbindung wurden zwei, nach Claisen[1]) dargestellte Präparate untersucht.

I. Siedep.$_8$ = 134°; Claisen: Siedep.$_{15}$ = 149—151°. — $d_4^{16,6}$ = 1,0711; daraus $d_4^{16,9}$ = 1,0709. — d_4^{20} = 1,068; Claisen: 1,068*. — n_α = 1,47210, n_D = 1,47623, n_β = 1,48710, n_γ = 1,49708 bei 16,9°. — n_D^{20} = 1,4748.

II. Siedep.$_{10}$ = 143—144°. — $d_4^{14,2}$ = 1,0734; daraus $d_4^{13,9}$ = 1,0737. — d_4^{20} = 1,068. — n_α = 1,47357, n_D = 1,47766, n_β = 1,48865, n_γ = 1,49905 bei 13,9°. — n_D^{20} = 1,4749.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O'_2O''_2$		46,36	46,60	0,82	1,31
Gef.	I	48,67	49,04	1,32	2,19
	II	48,68	49,04	1,32	2,22
EM (Mittel)		+2,32	+2,44	+0,50	+0,90
EΣ	„	+1,25	+1,31	+61%	+69%

Oxymethylenmalonsäurediäthylester,

$$CH{=}C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}, \quad \underset{OH}{\cdot}$$

188,10.

Wurde durch Verseifen des entsprechenden *Äthoxymethylenderivates* nach der Vorschrift von Claisen[2]) dargestellt. Wegen der geringen Menge von Substanz mußte man sich mit einer einmaligen Destillation begnügen, bei der die Verbindung zwischen 100° und 105° unter 10 mm Druck überging. Claisen fand Siedep.$_{12}$ 107—109°.

$d_4^{14,25}$ = 1,1275. — d_4^{20} = 1,122; Claisen: 1,126*. — n_α = 1,45287, n_D = 1,45605, n_β = 1,46502, n_γ = 1,47275 bei 14,25°. — n_D^{20} = 1,4535.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O'O''_2O''_2$	43,28	43,51	0,76	1,21
Gef.	45,08	45,35	1,04	1,70
EM	+1,80	+1,84	+0,28	+0,49
EΣ	+0,96	+0,98	+37%	+41%

[1]) Diese Annalen **297**, 16 (1897).
[2]) Diese Annalen **297**, 78 (1897).

Digitized by Google

Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester,

$$CH{=}C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}, \quad OC_2H_5 \quad 216{,}13.$$

Ein von Herrn Claisen stammendes, bereits vor langer Zeit dargestelltes Präparat, das sich gelb gefärbt hatte, wurde im Vakuum rektifiziert. Unter einem Druck von 19 mm ging bei weitem die Hauptmenge als farbloses Öl völlig konstant bei 165,5° (F. i. D.) über.

$d_4^{15,3} = 1{,}0811$. — $d_4^{20} = 1{,}077$. — $n_\alpha = 1{,}45966$, $n_D = 1{,}46307$, $n_\beta = 1{,}47235$, $n_\gamma = 1{,}48060$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4620$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{10}H_{16}O_3O''_2$	52,59	52,86	0,90	1,44
	Gef.	54,72	55,07	1,30	2,13
	EM	+2,13	+2,21	+0,40	+0,69
	EΣ	+0,98	+1,02	+44%	+48%

II. Keto-Enole nebst Derivaten.

Acetylaceton, $\left\{\begin{matrix}CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3\\CH_3.CO.CH{:}C(OH).CH_3\end{matrix}\right\}$, 100,08.

Das Präparat war aus dem Kupfersalz gewonnen.

Siedep.$_{760}$ = 137°; Brühl[1]): 138—138,5° (F. i. D.). — $d_4^{18,65} = 0{,}9770$; daraus $d_4^{18,5} = 0{,}9771$. — $d_4^{20} = 0{,}976$; Brühl: 0,975. — $n_\alpha = 1{,}44696$, $n_D = 1{,}45178$, $n_\beta = 1{,}46450$, $n_\gamma = 1{,}47758$ bei 18,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4510$; Brühl: 1,4526.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_5H_8O''_2$	25,18	25,31	0,42	0,67
	$C_5H_8O'O''$	26,20	26,36	0,51	0,81
	$C_5H_8O'_2$	27,22	27,40	0.60	0,94
	Gef.	27,37	27,62	0,93	1.61
EM für Diketon		+2,19	+2,31	+0,51	+0,94
„ „ Ketoenol		+1,17	+1,26	+0,42	+0,80
„ „ Dienol		+0,15	+0,22	+0,33	+0,67

Methylacetylaceton, $\left\{\begin{matrix}CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3\\CH_3.CO.C(CH_3){:}C(OH).CH_3\end{matrix}\right\}$, 114,08.

Das von Herrn Claisen zur Verfügung gestellte Präparat war über das Kaliumsalz gereinigt worden; es wurde vor der Untersuchung rektifiziert, wobei der aller-

[1]) Journ. prakt. Chemie [2] 50, 126 (1894).

Digitized by Google

größte Teil bei 172° bis 173° (F. i. D.) überging. In sehr verdünnter Natronlauge löste es sich klar auf, enthielt also kein Dimethylacetylaceton.

$d_4^{13,5} = 0{,}9775$. — $d_4^{20} = 0{,}972$; Perkin[1]): 0,978*. — $n_\alpha = 1{,}43537$, $n_D = 1{,}43804$, $n_\beta = 1{,}44596$, $n_\gamma = 1{,}45265$ bei 13,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4351$; Perkin: 1,4442*.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_6H_{10}O''_2$	29,78	29,93	0,49	0,78
	$C_6H_{10}O'O''$	30,80	30,98	0,58	0,92
	Gef.	30,48	30,64	0,64	1,04
EM für Diketon		+0,70	+0,71	+0,15	+0,26
„ „ Ketoenol		−0,32	−0,34	+0,06	+0,12

Dimethylacetylaceton, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$, 128,10.

Von den beiden Präparaten, die zur Untersuchung kamen, war das eine im Greifswalder Institut durch Methylierung von Acetylaceton dargestellt (I), das andere von Herrn Claisen zur Verfügung gestellt worden (II). Beide erstarrten in der Kälte und schmolzen bei 21° bis 22°.

I. $d_4^{28,0} = 0{,}9494$; daraus $d_4^{27,8} = 0{,}9496$. — $d_4^{20} = 0{,}956$; Perkin[2]): 0,951. — $n_\alpha = 1{,}42386$, $n_D = 1{,}42615$, $n_\beta = 1{,}43183$, $n_\gamma = 1{,}43663$ bei 27,8°. — $n_D^{20} = 1{,}4297$.

II. $d_4^{22,6} = 0{,}9559$; daraus $d_4^{13,65} = 0{,}9635$. — $d_4^{20} = 0{,}958$. — $n_\alpha = 1{,}42992$, $n_D = 1{,}43200$, $n_\beta = 1{,}43805$, $n_\gamma = 1{,}44300$ bei 13,65°. — $n_D^{20} = 1{,}4292$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O''_2$		34,38	34,55	0,56	0,90
Gef.	I.	34,41	34,58	0,57	0,91
	II.	34,34	34,48	0,57	0,91
EM (Mittel)		−0,01	−0,02	+0,01	+0,01
E Σ „		−0,01	−0,02	+2%	+1%

Äthylacetylaceton, $\left\{\begin{matrix} CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3 \\ CH_3.CO.C(C_2H_5):C(OH).CH_3 \end{matrix}\right\}$, 128,10.

Trocknes Natriumsalz des Acetylacetons (1 Molg.) wurde mit Jodäthyl (1½ Molg.) 5 Std. im Rohr auf 137° erhitzt. Von zwei so dargestellten Präparaten siedete

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 850 (1892).

[2]) Journ. chem. Soc. **69**, 1172 (1896).

Digitized by Google

das eine bei 76—77° unter 13 mm Druck; das andere bei 77,5° unter 15 mm Druck.

I. $d_4^{14,3} = 0{,}9587$; daraus $d_4^{13,1} = 0{,}9597$. — $d_4^{20} = 0{,}954$; Perkin[1]): 0,957*. — $n_\alpha = 1{,}43747$, $n_D = 1{,}44048$, $n_\beta = 1{,}44799$, $n_\gamma = 1{,}45504$ bei 13,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4374$.

II. $d_4^{17,4} = 0{,}9556$; daraus $d_4^{16,9} = 0{,}9560$. — $d_4^{20} = 0{,}953$. — $n_\alpha = 1{,}43667$, $n_D = 1{,}43968$, $n_\beta = 1{,}44736$, $n_\gamma = 1{,}45447$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4383$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_7H_{12}O''_2$	34,38	34,55	0,56	0,90
	$C_7H_{12}O'O''$	35,40	35,59	0,65	1,03
Gef.	I.	35,00	35,21	0,73	1,22
	II.	35,08	35,29	0,75	1,24
EM für Diketon (Mittel)		+0,66	+0,70	+0,18	+0,33
„ „ Ketoenol	„	−0,36	−0,34	+0,09	+0,20

O-Methyläther des Acetylacetons,

$CH_3.CO.CH{:}C.CH_3$, 114,08
$\quad\quad\quad

I. $d_4^{16,2} = 0{,}9483$; daraus $d_4^{15,9} = 0{,}9485$. — $d_4^{20} = 0{,}945$. — $n_\alpha = 1{,}46174$, $n_D = 1{,}46618$, $n_\beta = 1{,}47719$, $n_\gamma = 1{,}48751$ bei 15,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4643$.

II. Siedep.$_{10}$ = 69—70°. — $d_4^{16,3} = 0{,}9477$. — $d_4^{20} = 0{,}945$. — $n_\alpha = 1{,}46204$, $n_D = 1{,}46648$, $n_\beta = 1{,}47759$, $n_\gamma = 1{,}48790$ bei 16,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4648$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O^{\cdot}O''$		35,51	35,71	0,66	1,04
Gef.	I.	37,11	37,42	1,06	1,77
	II.	37,16	37,47	1,07	1,78
EM (Mittel)		+1,63	+1,74	+0,41	+0,74
EΣ	„	+1,27	+1,36	+62%	+71%

Methylbenzoylaceton, $\left\{\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.CH_3 \\ C_6H_5.C(OH):C(CH_3).CO.CH_3 \end{matrix}\right\}$, 176,10.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochte man entsprechend der Vorschrift von Dieckmann[1]) eine Auflösung von Benzoylaceton (10 g) und etwas weniger als der berechneten Menge Natrium (1,2 g) in absolutem Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl (11 g) 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das unveränderte Benzoylaceton mit der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge entfernt. Bei der Rektifikation ging nach einem kleinen Vorlauf die Hauptmenge des Produkts unter 15 mm Druck bei 147—148° über; ein Nachlauf war nicht vorhanden. Nach der optischen Untersuchung wurde das Präparat nochmals destilliert und für Kontrollbestimmungen verwendet. Der Siedepunkt lag bei 145,5° unter 13 mm; Dieckmann fand Siedep.$_{20}$ 150 bis 152°.

Ia. $d_4^{17,9} = 1{,}0806$; daraus $d_4^{15,1} = 1{,}0804$. — $d_4^{20} = 1{,}079$. — $n_\alpha = 1{,}53335$, $n_D = 1{,}53902$, $n_\beta = 1{,}55410$, $n_\gamma = 1{,}56824$ bei 18,1°. — $n_D^{20} = 1{,}5382$.

Ib. $d_4^{20,0} = 1{,}0798$. — $n_\alpha = 1{,}53275$, $n_D = 1{,}53834$, $n_\beta = 1{,}55336$, $n_\gamma = 1{,}56744$ bei 20,0°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2686 (1912).

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{12}O''_2$	49,09	49,42	1,07	1,73
	$C_{11}H_{12}O'O''$	50,11	50,46	1,16	1,86
Gef.	Ia.	50,62	51,06	1,63	2,72
	Ib.	50,60	51,04	1,62	2,71
EM für Diketon (Mittel)		+1,52	+1,63	+0,56	+0,99
„ „ Ketoenol	„	+0,52	+0,59	+0,47	+0,86

O-Methyläther des Benzoylacetons,

$C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.CH_3$, 176,10.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher beschrieben worden;[1]) er wurde aber damals als das Isomere der Formel $C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).CH_3$ aufgefaßt.

$d_4^{15,6} = 1,0682$; daraus $d_4^{16,0} = 1,0679$. — $d_4^{20} = 1,065$. — $n_\alpha = 1,55296$, $n_D = 1,55981$, $n_\beta = 1,57810$, $n_\gamma = 1,59624$ bei 16,0°. — $n_D^{20} = 1,5580$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{12}O'O''$	50,22	50,58	1,17	1,86
Gef.		52,77	53,31	1,96	3,36
EM		+2,55	+2,73	+0,79	+1,50
EΣ		+1,45	+1,55	+68%	+81%

β-Amyl-β-methoxyakrylsäure,

$C_5H_{11}.C(OCH_3):CH.CO_2H$, 172,13.

Präparat von Herrn Moureu.[2])

$d_4^{65,6} = 0,9650$; daraus $d_4^{60,8} = 0,9688$. — $n_\alpha = 1,45506$, $n_D = 1,45876$, $n_\beta = 1,46841$ bei 60,8°.[3])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für	$C_9H_{16}O'O''$	46,23	46,47	0,80
Gef.		48,20	48,54	1,22
EM		+1,97	+2,07	+0,42
EΣ		+1,15	+1,20	+53%

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 996 (1912).

[2]) Zentralblatt **1904**, I, 719.

[3]) n_γ konnte nicht bestimmt werden.

Digitized by Google

β-Amyl-β-methoxyakrylsäuremethylester,
$C_5H_{11}.C(OCH_3):CH.CO_2CH_3$, 186,14.

Präparat von Herrn Moureu.[1]) Wurde vor der Untersuchung frisch destilliert.

Siedep.$_{14}$ = 114,5°. — $d_4^{23,0}$ = 0,9611; daraus $d_4^{23,1}$ = 0,9610. — d_4^{20} = 0,964; Moureu: 0,964*. — n_α = 1,45157, n_D = 1,45494, n_β = 1,46328, n_γ = 1,47076 bei 23,1°. — n_D^{20} = 1,4563; M.: 1,4574.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_2''$	50,95	51,21	0,88	1,40
Gef.	52,20	52,54	1,17	1,91
EM	+1,25	+1,33	+0,29	+0,51
EΣ	+0,67	+0,71	+33%	+36%

β-Amyl-β-äthoxyakrylsäureäthylester,
$C_5H_{11}.C(OC_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$, 214,18.

Präparat von Herrn Moureu.[2]) Wurde vor der Untersuchung frisch destilliert.

Siedep.$_{15}$ = 132,5°. — $d_4^{23,2}$ = 0,9307. — d_4^{20} = 0,933; M.: 0,934*. — n_α = 1,44865, n_D = 1,45179, n_β = 1,45996, n_γ = 1,46716 bei 23,2°. — n_D^{20} = 1,4532; M.: 1,4542.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{22}O_2''$	60,14	60,44	1,02	1,63
Gef.	61,69	62,06	1,34	2,19
EM	+1,55	+1,62	+0,32	+0,56
EΣ	+0,72	+0,76	+31%	+34%

O-Acetylacetessigsäureäthylester,
$CH_3.CO.O.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$, 172,10.

Die Substanz wurde nach der Vorschrift von Claisen und Haase[3]) durch Acetylierung von Acetessigester in Pyridinlösung gewonnen. Kontrollbestimmungen gaben Werte, die mit denen der ersten Beobachtungsreihe so gut

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 511 (1904).
[2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 512 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1244 (1900).

Digitized by Google

wie identisch sind; sie sind daher im folgenden nicht mit aufgeführt.

Siedep.$_{9,5}$ = 98°; Cl. u. H.: Siedep.$_{10}$ = 104—105°. — $d_4^{14,95}$ = 1,0644. — d_4^{20} = 1,060. — n_α = 1,44402, n_D = 1,44695, n_β = 1,45511, n_γ = 1,46179 bei 14,95°. — n_D^{20} = 1,4447.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_9H_{12}O_2^{'}O_2^{''}$	41,76	41,98	0,75	1,19
	Gef.	42,95	43,20	0,93	1,48
	EM	+1,19	+1,22	+0,18	+0,29
	EΣ	+0,69	+0,71	+24%	+24%

Diacetessigsäureäthylester,

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH.CO_2C_2H_5 \\ \quad\; O\;\; CO.CH_3 \end{array}\right\} \rightleftarrows \left.\begin{array}{l} CH_3.C:C.CO_2C_2H_5 \\ \quad\; OH\; CO.CH_3 \end{array}\right\}, \quad 172{,}10.$$

Wurde nach Claisen[1]) dargestellt und über das Kupfersalz gereinigt. Der Körper ist bereits früher von Perkin[2]) spektrochemisch untersucht worden; die von ihm gefundenen Werte stimmen mit den unten mitgeteilten ziemlich gut überein.

Siedep.$_{16}$ = 104°; Cl.: Siedep.$_{16}$ = 103—104°; P.: Siedep. = 103 bis 105°. — $d_4^{17,6}$ = 1,0953; daraus $d_4^{18,3}$ = 1,0947. — d_4^{20} = 1,093; Cl.: 1,098*; P.: 1,091*. — n_α = 1,46512, n_D = 1,46950, n_β = 1,48067, n_γ = 1,49125 bei 18,3°. — n_D^{20} = 1,4687; P.: 1,4649.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_9H_{12}O{\cdot}O''_3$	40,62	40,82	0,66	1,05
	$C_9H_{12}O'{\cdot}O{\cdot}O''_2$	41,64	41,87	0,74	1,19
	$C_9H_{12}O'_2{\cdot}O{\cdot}O''$	42,66	42,91	0,83	1,33
	Gef.	43,47	43,82	1,25	2,08
EM für	Diketon	+2,85	+3,00	+0,59	+1,03
„ „	Ketoenol	+1,83	+1,95	+0,51	+0,89
„ „	Dienol	+0,81	+0,91	+0,42	+0,75

[1]) Diese Annalen **277**, 171 (1893).
[2]) Journ. chem. Soc. **61**, 855 (1892).

Digitized by Google

Benzoylessigsäuremethylester,

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2.CO_2CH_3 \\ C_6H_5.C(OH):CH.CO_2CH_3 \end{matrix}\right\}, \quad 178{,}08.$$

Da das optische Verhalten des zuerst untersuchten Präparates (I) mit dem später von K. H. Meyer veröffentlichten Ergebnis der Bromtitration nicht ganz im Einklang stand, wurde noch ein zweites Präparat untersucht, das von Kahlbaum bezogen war und einen konstanten Siedepunkt besaß (II). Beide Beobachtungsreihen stimmten fast vollkommen überein.

I. Siedep.$_{18}$ = 156°; Wahl und Yoshisaka[1]). Siedep.$_{15}$ = 152°. — $d_4^{24,3}$ = 1,1528, daraus $d_4^{24,7}$ = 1,1524. — d_4^{20} = 1,157. — n_α = 1,53083, n_D = 1,53654, n_β = 1,55145, n_γ = 1,56551 bei 24,7°. — n_D^{20} = 1,5387.

II. Siedep.$_{16}$ = 152—153°. — $d_4^{15,3}$ = 1,1619. — d_4^{20} = 1,157. — n_α = 1,53667, n_D = 1,54214, n_β = 1,55771, n_γ = 1,57199 bei 15,3°. — n_D^{20} = 1,5410.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{10}H_{10}O'O_2''$	46,13	46,45	1,02	1,63
	$C_{10}H_{10}O'O'O''$	47,15	47,49	1,10	1,77
Gef.	I	47,80	48,22	1,54	2,57
	II	47,84	48,25	1,55	2,59
EM für Keton (Mittel)		+1,69	+1,79	+0,53	+0,95
„ „ Enol	„	+0,67	+0,75	+0,45	+0,81

Benzoylessigsäureäthylester,

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C(OH):CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right\}, \quad 192{,}10.$$

Ein Kahlbaumsches Präparat verwandelte man zur Reinigung in das Kupfersalz, kristallisierte dieses aus Benzol um, schied daraus unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure den Ester wieder ab, trocknete das in Äther aufgenommene Produkt über Natriumsulfat und rektifizierte es schließlich im Vakuum. Die Verbindung wurde einmal einige Zeit nach der Destillation (Ia), ein zweites Mal drei Tage später (Ib) untersucht.

[1]) Zentralbl. 1908, II, 694.

Digitized by Google

Ia. Siedep.$_{18}$ = 158°.[1]) — $d_4^{16,0}$ = 1,1185. — d_4^{20} = 1,115; Perkin[2]): 1,117. — n_α = 1,52560, n_D = 1,53115, n_β = 1,54587, n_γ = 1,55980 bei 16,0°. — n_D^{20} = 1,5293.

Ib. $d_4^{20,5}$ = 1,1296, $d_4^{16,45}$ = 1,1286; daraus $d_4^{16,4}$ = 1,1286. — d_4^{20} = 1,116. n_α = 1,53031, n_D = 1,53590, n_β = 1,55083, n_γ = 1,56492 bei 6,4°[3]) — n_D^{20} = 1,5298.

Ber. für	$C_{11}H_{12}O^{\cdot}O''_2$ =	50,73	51,06	1,09	1,74
	$C_{11}H_{12}O'O^{\cdot}O''$ =	51,74	52,11	1,17	1,88
Gef.	Ia	52,68	53,15	1,69	2,84
	Ib	52,60	53,06	1,69	2,84
EM für	Keton (Mittel)	+1,91	+2,04	+0,60	+1,10
„ „	Enol „	+0,90	+0,99	+0,52	+0,96

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

$\left\{\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C(OH):C(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right\}$, 220,13.

Der Körper wurde durch Äthylierung des Benzoylessigsäureäthylesters mit Natrium und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt und in üblicher Weise gereinigt. Bei der dritten Destillation ging das Reaktionsprodukt unter 7 mm Druck bei 152° über und wurde darauf untersucht. Ein zweites, in gleicher Weise gewonnenes Präparat siedete unter 13 bis 14 mm Druck bei 164°.

---

[1]) Die Angaben über den Siedepunkt des Esters weichen stark voneinander ab. In den Lehrbüchern (vgl. V. Meyer und P. Jacobson, 1. Aufl. II, 757 [1902]; Richter-Anschütz, 11. Aufl. II, 378 [1913]) ist mehrfach eine Beobachtung von Bernhard, (diese Annalen **282**, 155 [1894]) aufgenommen worden, nach der die Verbindung unter 10—12 mm Druck bei 147—149° siedet. Bernhard hat jedoch lediglich ein Kahlbaumsches Präparat rektifiziert und jene Fraktion weiterverarbeitet; die Reinheit seines Produktes bleibt somit fraglich. Wesentlich höhere Siedepunkte fand Claisen, nämlich Siedep.$_{20}$ = 165—175° (Claisen und Lowman, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 651 [1877]) und Siedep.$_{18}$ = 159—165°, (diese Annalen **291**, 71 [1896]). Letzterer Befund stimmt zu dem oben angegebenen Siedep.$_{18}$ = 158°, und da das aus dem Kupfersalz abgeschiedene Präparat sehr konstant innerhalb eines Grades überging, dürfte dies der Siedepunkt der reinen Substanz sein.

[2]) a. a. O., S. 862.

[3]) Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen.

Digitized by Google

I. $d_4^{15,05} = 1{,}0706$; daraus $d_4^{13,7} = 1{,}0717$. — $d_4^{20} = 1{,}066$. — $n_\alpha = 1{,}50663$, $n_D = 1{,}51103$, $n_\beta = 1{,}52221$, $n_\gamma = 1{,}53222$ bei 13,7°. — $n_D^{20} = 1{,}5082$.

II. $d_4^{15,3} = 1{,}0671$; daraus $d_4^{15,5} = 1{,}0669$. — $d_4^{20} = 1{,}063_4$. — $n_\alpha = 1{,}50457$, $n_D = 1{,}50894$, $n_\beta = 1{,}52007$, $n_\gamma = 1{,}53000$ bei 15,5°. — $n_D^{20} = 1{,}5069$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{13}H_{16}O{\cdot}O''_2$	59,92	60,30	1,23	1,97
	$C_{13}H_{16}O{\cdot}O{\cdot}O''$	60,94	61,34	1,31	2,11
Gef.	I.	61,08	61,53	1,58	2,58
	II.	61,15	61,59	1,57	2,58
EM für Keton (Mittel)		+1,20	+1,26	+0,35	+0,61
„ „ Enol	„	+0,18	+0,22	+0,27	+0,47

Über die gefärbten Säureadditionsprodukte ungesättigter Ketone;

von *Fritz Straus* (in Gemeinschaft mit *Hugo Blankenhorn*).

[9. vorläufige Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan].[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. Els.]

(Eingelaufen im März 1917.)

Vor kurzem hat Pfeiffer in einer Abhandlung über farbige organische Molekülverbindungen[2]) auch die Halochromie der ungesättigten Ketone zusammenfassend besprochen. Eigene Beobachtungen, die unter den gegenwärtigen Verhältnissen vorerst nicht weiter verfolgt werden können, lassen daran zweifeln, ob das Problem wirklich damit eine so restlose Lösung gefunden hat, wie es die Arbeit von Pfeiffer darstellt.

[1]) 8. Mitteilung, Diese Annalen **393**, 235, (1912).

[2]) Diese Annalen **412**, 253 (1916).

Digitized by Google

Unsere Versuche gingen von den Acetalen des Cinnamylidenacetophenons (I) und Benzalacetophenons (II)

I

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5;$$

II

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.C_6H_5$$

aus, die kürzlich[1]) auf einem ganz unerwarteten Wege erhalten worden sind; die üblichen Verfahren versagen bei diesen ungesättigten Ketonen. Die Acetale sind farblos, werden in alkoholischer Lösung von geringen Säuremengen normal zu den Ketonen verseift, und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit der für die zugehörigen Ketone charakteristischen Farbe.

Vor einiger Zeit hat nun Mylo[2]) gezeigt, daß man ganz allgemein in Aldehydacetalen mit Phosphorpentachlorid', Thionylchlorid u. a. eine Alkoxylgruppe durch Chlor ersetzen und zu Verbindungen vom Typus des Aldehydäthylchlorids gelangen kann:

$$R.CH(OR)_2 \longrightarrow R.CH(OCH_3)Cl.$$

Bei Acetalen von Ketonen ist die Reaktion meines Wissens noch nicht versucht worden.

Wir haben nun die gleiche Umsetzung beobachtet, als wir die genannten ungesättigten Acetale in *Benzollösung* mit trockner gasförmiger Salzsäure behandelten, oder besser, sie unter den gleichen Bedingungen mit molekularen Mengen Phosphorpentachlorid umsetzten; sie erfolgt momentan unter leichter Selbsterwärmung und Färbung der Lösung.

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$$
$$\rightarrow C_6H_5.C(OCH_3)Cl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5.$$

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3)Cl.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Die Chloride selbst, die als *Ketonalkylchloride* bezeichnet werden sollen, haben wir bis jetzt nicht rein isolieren können; die Aufgabe ist keineswegs aussichtslos und

[1]) Diese Annalen, **393**, 256 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3212 (1911).

Digitized by Google

dürfte nur von der Wahl des geeigneten Ketons abhängen.[1]) Vorerst mußten wir uns damit begnügen, sie aus den Lösungen in Form schwer löslicher *gelber* bzw. *orangeroter* Komplexverbindungen mit Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid abzuscheiden. Diese Komplexverbindungen fallen beim Zugeben der Chloride zunächst als gefärbte Öle, erstarren aber rasch krystallinisch und sind bei Feuchtigkeitsausschluß haltbar. Die Verbindung mit Quecksilberchlorid eignet sich am besten zur Isolierung und stellt die Form dar, in der die neuen Verbindungen analysiert worden sind; sie enthalten auf ein Molekül Ketonalkylchlorid *ein* Molekül Metallchlorid:

$C_{17}H_{14}O.CH_3Cl.HgCl_2$ und $C_{15}H_{12}O.CH_3Cl.HgCl_2$
Cinnamylidenacetophenon Benzylidenacetophenon

In ihrem gröberen chemischen Verhalten zeigen die neuen Chloride nichts Unerwartetes:

$$R.R_1.C(OCH_3)Cl \xrightarrow{NaOCH_3} R.R_1.C(OCH_3)(OCH_3) + NaCl$$

$$R.R_1.C(OCH_3)Cl \xrightarrow{R.OH} [R_1.R_2.C(OCH_3)(OR) + HCl] \rightarrow R.R_1.C{:}O$$

$$R.R_1.C(OCH_3)Cl \xrightarrow{Erhitzen} R.R_2.C{:}O + CH_3Cl$$

Hydroxylhaltige Lösungsmittel bilden glatt das zugehörige Keton zurück, indem offenbar primär Abkömm-

[1]) Wir hofften z. B. bei den Abkömmlingen im Kern methoxylierter Ketone auch hier auf beständige Komplexe mit Salzsäure zu stoßen und daraus durch einfache Wärmedissoziation reine Lösungen der Alkylchloride erhalten zu können, wie es sich zur Isolierung der empfindlichen Einwirkungsprodukte von PCl_5 auf diese Ketone so trefflich bewährt hat (vgl. diese Annalen **374**, 40 [1910]). Merkwürdigerweise ist uns hier bis jetzt die Darstellung der Acetale nicht gelungen; die Reaktion $R.CH(OCH_3).CH{:}CCl.R \rightarrow R.C(OCH_3){:}CH.CHClR \rightarrow R.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.R$ (a. a. O.) verläuft anscheinend dann nicht mehr glatt, wenn die zweite Methoxylgruppe in α-Stellung zu einem *methoxyl*substituierten Kern treten muß, d. h. von der hypothetischen Zwischenstufe aus betrachtet, wenn die Äthylenbindung zu diesem Kern hinwandern müßte. Näheres findet sich in der Dissertation von Hugo Blankenhorn (Straßburg i. Els. 1913).

Digitized by Google

linge eines Alkoholats entstehen — mit Alkohol das ursprüngliche Acetal selbst — und durch die bei der Umsetzung entstehende Säure verseift werden. Mit *Methylatlösung*, also in alkalischer Lösung, bleibt die Einwirkung des Alkohols bei der Rückbildung des Acetals stehen: wir haben diese Umsetzung, bei der natürlich auch nicht vorübergehend saure Reaktion eintreten darf, sowohl mit den isolierten Komplexverbindungen, als auch jeweils mit der ursprünglichen, mit Phosphorpentachlorid umgesetzten Acetallösung durchgeführt; sie verläuft quantitativ und sehr leicht, momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bildung der Chloride und Rückbildung der Acetale lassen also wieder die allgemein beobachtete gesteigerte Reaktionsfähigkeit von Methoxyl bzw. Chlor erkennen, wenn sie in α-Stellung zum Phenylkern stehen. *Erhitzt* man schließlich die Komplexverbindungen auf etwa 110°, so schmelzen sie unter Abspaltung von Chlormethyl, das in Substanz isoliert und identifiziert worden ist; damit ist gleichzeitig der bündigste Nachweis geführt, daß wirklich noch eine der Alkoxylgruppen des Acetals erhalten geblieben ist.

Die auf diesem Gebiet häufig beobachteten anormalen Substitutionen[1]) mußten anfänglich auch für die Umsetzung der Acetale mit Salzsäure bzw. Phosphorpentachlorid in Betracht gezogen werden und schlossen Formeln wie 2 bzw. 3

1) $R.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.R$ $\rightleftarrows$ 2) $R.C(OCH_3){:}CH.CHCl.R$ $\rightleftarrows$

3) $R.CH(OCH_3).CH{:}CCl.R$ $\rightleftarrows$ 4) $R.CHCl.CH{:}CCl.R$

$\leftarrow$ = $NaOCH_3$

$\rightarrow$ = PCl_5

für die neuen Chloride nicht aus; die ganze Reaktionsfolge wäre eine Umkehrung der einzelnen Stufen, über welche die Bildung der Acetale aus den Ketonchloriden (4)

[1]) Diese Annalen **393**, 236 ff. (1912); **401**, 121 (1913).

Digitized by Google

mit Methylat verläuft.[1]) Der Methyläther 3 ist nun auf diesem Wege zugänglich und verhält sich ganz anders. 2 ist seinerzeit nur als hypothetisches Zwischenprodukt angenommen worden; er ist dem Ketonchlorid 4 analog gebaut, und dürfte ebenfalls Komplexe bilden; doch kann man wohl mit Sicherheit vorhersagen, daß die Farbe seiner Komplexverbindungen denen der Ketonchloride entsprechen wird, also mindestens rot- bzw. blauviolett, statt gelb oder orange sein wird, da, wie früher nachgewiesen wurde, Substituenten an dieser Stelle der ungesättigten aliphatischen Kette die Farbe der Chloridkomplexe in gleicher Richtung beeinflussen, wie wenn sie Kernwasserstoffe ersetzen.[2]) Formel 2, die im übrigen mit den besprochenen chemischen Umsetzungen vereinbar wäre, wird dadurch *sehr* unwahrscheinlich, wenn auch nicht mit gleicher Bestimmtheit ausgeschlossen wie 3.

Daß es sich bei diesen Vorgängen nur um Reaktionen der Acetalgruppe allein handeln *kann* und daß die im Molekül vorhandenen Äthylenbindungen direkt nicht beteiligt sind, ergibt sich aus dem ganz analogen Verhalten der Acetale der *Benzophenon*reihe. Am leichtesten lassen sich die prächtig gelben Komplexverbindungen aus dem Acetal des p,p-Dimethoxybenzophenons erhalten,

$$[CH_3O.C_6H_4]_2.C:O \rightarrow [CH_3O.C_6H_4]_2.C(OCH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_3O.C_6H_4]_2.C(OCH_3)Cl.HgCl_2,$$

wo durch die beiden kernsubstituierenden Methoxylgruppen auch bei dem Keton und seinem Ketochlorid die Neigung zur Komplexbildung mit Säuren und Metallchloriden besonders hervortritt. Beim Alkylchlorid des

[1]) Diese Annalen **393**, 256 (1912). Tatsächlich zeigen die Benzollösungen der Acetale die rote bzw. bei den Abkömmlingen des Cinnamylidenacetophenons blauviolette Schwefelsäurereaktion der Ketonchloride, wenn man sie mit überschüssigem Phosphorpentachlorid *kocht*; wahrscheinlich entsteht aber unter diesen Bedingungen durch Zerfall des Ketonalkylchlorids vorübergehend freies Keton.

[2]) Diese Annalen **393**, 266 (1912).

Digitized by Google

Benzophenons selbst ist die Komplexverbindung mit Quecksilberchlorid etwas abweichend zusammengesetzt und enthält anscheinend auf 2 Moleküle 5 Moleküle Metallchlorid; sie ist unter Dissoziation auch wesentlich leichter löslich, fällt daher beim Zusammengeben der tunlichst konzentrierten Lösungen nicht erst ölig, sondern schießt direkt in schönen, ganz schwach gelb gefärbten Nädelchen an. Ausdrücklich sei aber betont, daß sie in ihrem chemischen Verhalten keine Unterschiede zeigt, also in alkalischer Lösung mit Alkohol das Acetal zurückbildet und beim Erhitzen in Keton[1]), Quecksilberchlorid und Chlormethyl zerfällt.

$$(C_6H_5)_2.C(OCH_3)_2 \xleftarrow[NaOCH_3]{PCl_5} (C_6H_5)_2.C(OCH_3)Cl$$

$$\xrightarrow{\text{Hitze}} (C_6H_5)_2.C{:}O + CH_3Cl.$$

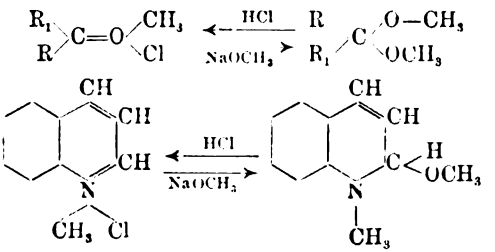
Die bisherige Formulierung (a) der Ketonalkylchloride ist einfach aus ihrer Bildungsweise abgeleitet worden. Sicher festgelegt ist aber dadurch nur die Bindung des Methyls an den Sauerstoff, und das gesamte Verhalten ist auch mit einer Oxoniumformel (b) mit vierwertigem Sauerstoff in Einklang zu bringen.

a) $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OCH_3 \\ Cl \end{matrix}$ b) $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}$.

Sie sind dann allerdings richtiger als Keton*halogenalkylate* zu bezeichnen. Die Rückbildung des Acetals entspricht in dieser Auffassung dem bekannten Übergang der Chinolinjodalkylate in die zugehörigen Pseudobasen bzw. ihre Alkyläther, und ihre Entstehung mit Salzsäure aus den Acetalen umgekehrt der Rückbildung der echten Ammoniumsalze aus diesen: vier- und zweiwertiger Sauerstoff dem fünf- und dreiwertigen Stickstoff.

[1]) Bei den Derivaten des p,p-Dimethoxybenzophenons ist die Rückbildung des unveränderten Ketons wesentlich, da hier Chlormethyl auch auf Kosten der Methoxylgruppen des Kerns entstehen könnte. Über eine dahingehende Beobachtung bei dem Ketochlorid des Ketons $[CH_3O.C_6H_4]_2.CCl_2$ vgl. die Dissertation von Hugo Blankenhorn, Straßburg i. Els. 1913.

Digitized by Google



Die Beziehung zu den gefärbten Säureverbindungen der Ketone.

Es darf heute als bewiesen gelten, daß es sich bei der Addition von Säuren an die aromatischen Ketone, unter Bildung gefärbter Additionsprodukte, zunächst um eine Reaktion der Carbonylgruppe handelt. Früher dagegen erhobene Einwände sind entkräftet worden.[1]) Im wesentlichen stützten sie sich: einmal auf die genetischen Beziehungen der gefärbten zu den normalen farblosen Additionsprodukten der Äthylenbindungen; weiterhin auf die wechselnde Zahl der in den gefärbten Verbindungen aufgenommenen Säuremoleküle, die auf die Neigung des addierten Säuremoleküls zur Assoziation und Komplexbildung zurückgeführt worden ist. Da Pfeiffer in der eingangs erwähnten Arbeit für die überschüssig addierten Säuremoleküle zur gleichen Erklärung kommt, und da auch seine Auffassung über die Bindung der Säure an das Keton in wesentlichen Punkten mit der von mir früher vertretenen übereinstimmt, ist es in hohem Grade befremdend, daß diese vorausgehenden Arbeiten nirgends Erwähnung finden.[2])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3277 (1904) und **40**, 2696 (1907), wo die Entwicklung der Ansichten kurz skizziert ist. Vgl. auch Kaufmann, Die Valenzlehre, S. 496 ff. (Stuttgart 1911).

[2]) Diese Annalen **412**, 279 (1916). Es ist nicht richtig, wenn hier die Frage so dargestellt wird, als sei erst durch die von Pfeiffer jetzt festgestellte einheitliche Zusammensetzung der Perchlorate die Addition der Säuremoleküle an die C:O-Gruppe bewiesen, und als habe die wechselnde Zusammensetzung der Additionsprodukte mit

Digitized by Google

Den Kern der Frage bildet daher heute *die Art der Bindung der Säure an die Carbonylgruppe* und hierfür ist die endgültige Lösung noch nicht gefunden. Einzelne Formulierungen, wie z. B. Addition unter chinoider Umlagerung eines der Benzolkerne, haben experimentell ausgeschlossen werden können; für eine Addition an die Lückenbindung C:O

gilt das nicht mehr, seit die Carbinole, denen diese Formel zugeschrieben wurde und die ganz andere Eigenschaften zeigten, als Abkömmlinge des Benzylalkohols erkannt sind.[1]) Innerhalb dieser damit wieder recht weit gezogenen festen Grenzen gab es für präzisere Vorstellungen nur sehr unsichere Grundlagen: im wesentlichen die Beziehung zu der mit der Addition verbundenen Farbvertiefung, deren Erklärung auf rein spekulativer Basis ruht, oder die mehr oder weniger begründete Notwendigkeit, andere Molekülverbindungen der Ketone in eine Formulierung der Säureadditionsprodukte mit einzubegreifen. Überlegungen dieser Art haben kürzlich[2]) Pfeiffer bestimmt, für Bindung der Säure durch Nebenvalenz an den Sauerstoff der Carbonylgruppe einzutreten, ähnlich wie es früher auch von mir nach dem vermeintlichen Widerlegen der Carbinolformel geschehen ist.

anderen Säuren bis dahin Addition an die Äthylenlücken oder kernsubstituierende Methoxylgruppen vermuten lassen. Gerade das Unwesentliche der *Zahl* der addierten Säuremoleküle für das Konstitutionsproblem ist von mir besonders betont, und an dem speziellen Fall des Dibenzalaceton-bis-hydrochlorids als Assoziationserscheinung der Säure experimentell bewiesen worden. Wenn jetzt an Hand eines ausgedehnten Materials umgekehrt für eine Säure das normale Verhältnis 1:1 für die gefärbten Additionsprodukte nachgewiesen wird, so werden die früheren Ergebnisse naturgemäß gestützt, die bisherige Beweisführung wird aber keineswegs vertieft, sondern nur auf breitere Grundlage gestellt.

[1]) Diese Annalen **393**, 252 (1913).

[2]) Vgl. besonders auch diese Annalen **383**, 95 (1911).

Digitized by Google

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ketonalkylchloride scheinen mir nun in die Konstitutionsfrage neue Gesichtspunkte zu bringen, vor allem aber dem Experiment neue Angriffsmöglichkeiten zu bieten. Daß sie gefärbte Komplexverbindungen bilden, wurde bereits erwähnt. Die folgende Tabelle läßt aber weiterhin erkennen, daß *die Komplexe in der Farbe mit den gefärbten Säureadditionsprodukten der zugehörigen Ketone, also deren Lösungen in konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure, übereinstimmen*; bei den entsprechenden Benzylchloridabkömmlingen, die in Spalte 4 und 5 aufgenommen sind, ist die Farbe wesentlich geändert, und zwar vertieft.

Keton	Lösung in konz. H_2SO_4	$HgCl_2$-Verbindung des Ketonalkylchlorids	Lösung in konz. Schwefelsäure des zugehörigen Ketonchlorids	Lösung in konz. Schwefelsäure des zugehörigen Benzylchlorids
Cinnamylidenacetophenon	orange	rotgelb	blauviolett a)	blaustichig rot a')
Benzylidenacetophenon	grüngelb	gelb	rot b)	gelbrot b')
p.p-Dimethoxybenzophenon	grüngelb	gelb	dunkelrot c)	gelbrot c')
Benzophenon	fast farblos	ganz schwach grünstichig gelblich	leuchend gelb	tiefgelb

a = $C_6H_5.CCl{:}CH.CH{:}CH.CHCl.C_6H_5$
b = $C_6H_5.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5$
c = $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$
a' = $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CHCl.C_6H_5$ [1])
b' = $C_6H_5.CH{:}CH.CHCl.C_6H_5$ [1])
c' = $CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$ [1])

[1]) Nach noch unveröffentlichen Versuchen. Daß der Ersatz des einen Chloratoms durch Wasserstoff die Farbe der Komplexverbindungen *erhöht*, Chlor an dieser Stelle des Moleküls also die gleiche Wirkung hat wie als Kernsubstituent, ist vor einiger Zeit (diese Annalen **393**, 266 [1913]) mitgeteilt worden und inzwischen in den übrigen Fällen bestätigt worden.

Digitized by Google

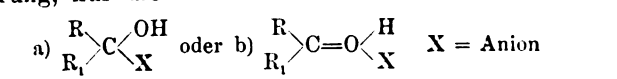
Den engen Zusammenhang der Komplexverbindungen der Ketonalkylchloride mit den Säureadditionsprodukten der Ketone ergibt am schlagendsten der Vergleich mit einer Komplexverbindung, die ich früher aus Dibenzalaceton mit Salzsäure und Quecksilberchlorid erhalten habe[1]), die ebenfalls orange gefärbt ist und einen Typus darstellt, der sicher auch aus anderen Ketonen zu erhalten sein wird.[2])

$$C_{17}H_{14}O.HCl.HgCl_2 \quad \text{und} \quad C_{17}H_{14}(OCH_3)Cl.HgCl_2.$$

Der Wasserstoff der Säure ist also, rein schematisch betrachtet, durch den Alkylrest ersetzt, der, wie die Rückbildung des Acetals mit Methylat beweist, durch eine Kohlenstoffvalenz an den Sauerstoff der Carbonylgruppe gebunden sein *muss*. Der Schluß liegt auf der Hand, daß bei der Ähnlichkeit beider Komplexverbindungen auch für den Wasserstoff der Säure eine analoge Bindung in Betracht zu ziehen ist,

$$C_{17}H_{14}(OH)Cl.HgCl_2,$$

und daß, entgegen der Ansicht, die ich selbst früher vertrat, und entgegen der jetzt von Pfeiffer bevorzugten Erklärung, nur die Formeln



für die gefärbten Säureadditionsprodukte der Ketone in Frage kommen; beide sind bisher schon wiederholt vorgeschlagen worden,[3]) ohne daß eine positive experimentelle Stütze, wie sie jetzt die Ketonalkylchloride geben, zu beschaffen war.

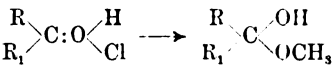
Wie sich die gefärbten Säureadditionsprodukte bei einer Zersetzung in alkoholisch-alkalischer Lösung verhalten, und ob hierbei statt der Ketone primär Halbacetale als die entsprechenden Pseudobasen entstehen,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3278 (1904).

[2]) Dahingehende Beobachtungen liegen bereits vor.

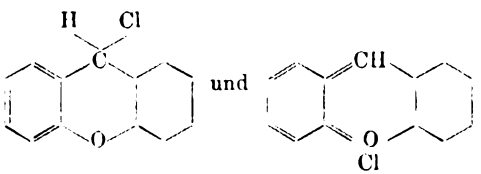
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 582 (1905). Ferner Kaufmann, Valenzlehre S. 471 (Stuttgart 1911).

Digitized by Google



scheint merkwürdigerweise nie versucht worden zu sein.[1])

Zwischen den beiden Formeln a) und b) für die Säureadditionsprodukte, und gleichzeitig für die Ketonalkylchloride, kann vorerst nicht endgültig entschieden werden. Trotz ihrer weitgehenden Ähnlichkeit führen sie zu ganz verschiedenen Konsequenzen, da sie Carbonium- und Oxoniumverbindung darstellen. Die Wahl zwischen ihnen stellt also vor das gleiche Problem, das auch für die Chloride aus Xanthydrol und ihre Komplexverbindungen noch zu lösen ist.



Gegenüber der Oxoniumformel muß aber einmal darauf hingewiesen werden, daß durch die neueren Untersuchungen über analog gebaute Abkömmlinge des Benzylchlorids[2]) auch Formel a), für die seinerzeit besonders Baeyer eingetreten ist[3]), neuerdings gestützt wird, und daß für ein derart gebautes Chlorid die beobachteten Eigenschaften nichts Unerwartetes bieten würden. Darauf soll aber vorerst nicht weiter eingegangen werden.

Mit dieser notwendigen Wiederbelebung von Formulierungen, die bereits erledigt schienen, wird natürlich die einheitliche Auffassung, die sich für die gefärbten organischen Molekülverbindungen durchzusetzen begann[4]),

[1]) In dieser Richtung soll die Untersuchung zuerst fortgesetzt werden. Weitere Ziele sind natürlich die Isolierung der reinen Halogenalkylchloride und die Darstellung der verschiedenen Verbindungstypen bei ein und demselben Keton; hier ist vor allem für die Hydrochloride und ihre Komplexe das Material lückenhaft.

[2]) Vgl. die Tabelle S. 240.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 582 (1905).

[4]) Diese Annalen **412**, 253 (1916).

Digitized by Google

empfindlich gestört; denn schon für die Komplexe der ungesättigten aromatischen Ketone mit Metallchloriden allein ist vorerst eine andere Formulierung als durch Nebenvalenzbindung an den Sauerstoff schwer denkbar. Es ist aber überhaupt die Frage, ob diese einheitliche Formulierung, so bestechend sie aussieht, den mannigfaltigen Erscheinungen gerecht werden kann[1]); für den Zusammenhang mit dem Auftreten von Farbe bzw. Farbvertiefung scheint sie mir jedenfalls nicht notwendig. Soweit darüber in letzter Zeit Ansichten geäußert worden sind, scheinen sie mir in dem einen Punkt übereinzustimmen, daß durch weitere Beanspruchung der Affinität eines an Kohlenstoff gebundenen Atoms Änderungen in dem Affinitätsausgleich des übrigen Moleküls stattfinden. Dieser Forderung genügen aber die verschiedensten Formulierungen, und sie lassen damit auch die Möglichkeit zu, daß gleiche Farbgesetze[2]) für die verschieden konstituierten Molekülverbindungen gelten können. Wie im einzelnen diese Veränderungen dargestellt werden, ob man sie sich auf ein Kohlenstoff konzentriert denkt[3]), das dadurch stark ungesättigt wird, oder dessen Valenz zersplittert wird[4]); oder ob man vorzieht, sekundäre Veränderungen der Kerne anzunehmen[5]), die zweifellos eine wichtige, wenn nicht die wesentlichste Rolle spielen, dürfte vorerst eine Frage von sekundärer Bedeutung, dürfte vor allem noch nicht spruchreif sein.

Experimentelles.

Soweit im folgenden einzelne Operationen sich wiederholen, sei das Gemeinsame kurz zusammengefaßt.

[1]) So vermag z. B. die Pfeiffersche Theorie von der einseitigen Absättigung der Lücken (a. a. O. S. 255) schon die Benzylchloride nicht mit einzubegreifen.

[2]) Vgl. Pfeiffer, a. a. O. S. 281.

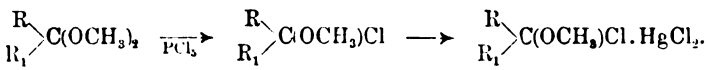
[3]) a. a. O. S. 256.

[4]) H. Kaufmann, Valenzlehre, S. 480.

[5]) Straus, diese Annalen **370**, 58 (1910) und Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3283 (1904) und **40**, 2697 (1907).

Digitized by Google

a) Darstellung der Ketonalkylchloride mit Phosphorpentachlorid und Isolierung der Komplexverbindungen mit Quecksilberchlorid:

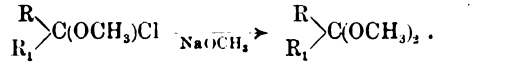


1 g Acetal wird in trocknem Benzol gelöst und mit einer Benzollösung der für ein Molekül berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Schütteln versetzt: dabei tritt merkliche Erwärmung ein. Häufig beobachtet man bei den ersten Zugaben eine gefärbte Trübung, die aus einer Komplexverbindung des Alkylchlorids mit einem weiteren Molekül Pentachlorid besteht, beim Schütteln aber von noch unverändertem Acetal rasch zersetzt wird. Zum Schluß ist die Lösung klar und schwach gefärbt. Man läßt erkalten und tropft die unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß hergestellte ätherische Lösung der molekularen Menge Quecksilberchlorid unter gutem Schütteln aus einem Tropftrichter ein. Verfährt man umgekehrt, so erhält man bei der Analyse zu hohe Quecksilberwerte, da die in der Regel zunächst sich ölig abscheidenden Verbindungen Quecksilberchlorid einschließen. Wenn die Fällungen fest geworden sind, dekantiert man am besten von der Mutterlauge, wäscht, ebenfalls durch Dekantieren, mit scharf getrocknetem Äther, schließlich mit leicht flüchtigem Petroläther (Siedep. 20 bis 40°) und saugt in einem Hahnvorstoß unter Durchleiten trockner Luft ab. Die Verbindungen lassen sich nicht umkrystallisieren und wurden zur Analyse nur über Chlorcalcium, Kali und Paraffin im Vakuum getrocknet. Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz nach dem Befeuchten mit Alkohol durch Erwärmen mit Wasser zersetzt: das gebildete Keton wurde nach längerem Stehen abfiltriert, identifiziert, und im Filtrat das Quecksilber in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Chlorbestimmung geschah durch Glühen mit Kalk; von den Werten kann natürlich bei den Eigen-

Digitized by Google

schaften der Verbindungen nicht die übliche Exaktheit gefordert werden, zudem das Einwiegen stets *nach* Entnahme der Substanz für die Quecksilberbestimmung erfolgen mußte.

b) Rückbildung des Acetals mit Methylatlösung

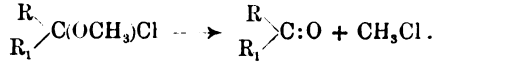


1. *Aus der isolierten Komplexverbindung*: diese wird mit so viel Methylatlösung verrieben, daß das vorhandene Alkali mehrfach zur Bindung des gesamten Halogens genügt. Sie entfärbt sich sofort. Man gießt das Reaktionsgemisch in Kochsalzlösung, äthert aus, wäscht mehrere Male gut mit Wasser, zunächst unter Kochsalzzusatz und trocknet den Äther über Kaliumcarbonat.

2. *Ohne vorherige Isolierung der Komplexverbindung*: Man gießt die Benzollösung, wie sie durch Umsetzen von 1 g Acetal mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid in der beschriebenen Weise erhalten wird, in reichlich überschüssige Methylatlösung unter Umschütteln ein; saure Reaktion darf natürlich auch nicht vorübergehend und lokal eintreten. Das Reaktionsgemisch wird weiter wie unter 1. aufgearbeitet.

Die Rückverwandlung in das Acetal ist stets auf den beiden Wegen durchgeführt worden.

c) Abspaltung von Chlormethyl in der Wärme



Zu den Versuchen wurden jeweils ca. 5 g der Quecksilberchloridkomplexe im Schwefelsäurebad in einem scharf getrockneten, langsamen Wasserstoffstrom auf die Zersetzungstemperatur erhitzt. Die entweichenden Gase passierten verdünnte Kalilauge, dann eine Chlorcalciumröhre und wurden in einer kleinen, in Kohlensäure-Äther eingekühlten Kugelvorlage zu einer farblosen, leicht

Digitized by Google

beweglichen Flüssigkeit verdichtet.[1]) Ihre Menge betrug 0,5 bis 1 ccm. Zur Identifizierung des Destillats mit Chlormethyl destillierten wir in eine eingekühlte Schmelzpunktscapillare um und bestimmten den Siedepunkt nach Einführung einer feinen Siedecapillare am Thermometer im vorgekühlten Alkoholbad. Außerdem wurde jeweils auf die grüne Flammenfärbung geprüft.

Im Anschluß sind noch einige ungesättigte Ketone kurz beschrieben, die im Laufe der Arbeit, teilweise zu anderen Zwecken[2]), dargestellt worden sind.

Chlormethylat des Cinnamylidenacetophenons.

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.C(OCH_3)_2.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.C(OCH_3)Cl.C_6H_5.$$

Schmelzpunkt des verwendeten Acetals[3]) 60—60,5°. Die mit Pentachlorid umgesetzte Benzollösung war schwach rosa gefärbt. Auf Zugabe des Quecksilberchlorids fällt zunächst ein rotes Öl, das rasch erstarrt, nach einigem Stehen krystallinisch wird und sich gut absetzt.[4]) Schmelzp.: etwa 110° unter träger Gasentwicklung. Der Körper färbt konzentrierte Schwefelsäure rotorange, wie das Acetal und das freie Keton. Die beiden folgenden Analysen beziehen sich auf Substanzen verschiedener Darstellung. Das bei der Quecksilberbestimmung isolierte Keton war reines Cinnamylidenacetophenon. Schmelzp.: 102° (Mischprobe).

---

[1]) Eine Skizze der kleinen Apparatur findet sich in der Dissertation von Hugo Blankenhorn, S. 52 (Straßburg i. Els. 1913).

[2]) Diese Annalen **393**, 260 (1912).

[3]) Diese Annalen **393**, 307 (1912).

[4]) Bei dem Acetal des p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenons ist die Durchführung der Reaktion daran gescheitert, daß die rotbraune Komplexverbindung durch ihre feine Verteilung allen Filtrationsversuchen und Auswaschversuchen, die unter den notwendigen Kautelen möglich waren, spottete. Wir verfolgten hier den Nebenzweck, über das Ketonalkylchlorid das reine Acetal zu erhalten, das bis jetzt noch nicht bekannt ist. Vgl. diese Annalen **393**, 310 (1913).

Digitized by Google

I. { 0,2703 g gaben 0,1127 HgS.
   { 0,2318 g „ 0,1740 AgCl.

II. { 0,3040 g „ 0,1279 HgS.
    { 0,2469 g „ 0,1779 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{17}OCl_3Hg$	Gef. I	Gef. II
Hg	36,08	35,94	36,27
Cl	19,13	18,57	17,83

Gibt man zur Benzollösung des Acetals *zwei* Moleküle Phosphorpentachlorid, so fällt ein Komplex mit Phosphorpentachlorid als rotes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Wasser zersetzt es sofort unter Entfärbung und bildet reines Cinnamylidenacetophenon. Schmelzp. 102—103° (Mischprobe). Kocht man die Lösung nach Zugabe des Pentachlorids, so geht das rote Öl wieder in Lösung; nach einiger Zeit gibt eine Probe der Lösung mit konz. Schwefelsäure statt der orangeroten Farbreaktion des Ketons die blauviolette seines Ketonchlorids.[1]) Über diesen qualitativen Nachweis hinaus ist die Reaktion noch nicht weiter verfolgt worden.

Die rotgelbe Komplexverbindung fiel unter den gleichen Erscheinungen aus, als durch die Benzollösung von 0,5 g Acetal und 0,5 g Quecksilberchlorid trockne Salzsäure einige Zeit hindurchgeleitet wurde; die Lösung erwärmte sich dabei schwach. Ebenso entstand sie auf Zugabe von Oxalylchlorid zu einer mit ätherischer Sublimatlösung vermischten Benzollösung des Acetals.

Bei der *Zersetzung in der Wärme* wurde das Bad auf 120° gehalten. Das abgespaltene und kondensierte Chlormethyl begann scharf bei —24° wegzusieden. Der Zersetzungsrückstand bestand aus einer braunen Schmiere, die beim Erkalten erhärtete. Keton wurde in diesem Falle nicht isoliert.

Umsetzung mit Natriummethylatlösung: Aus 2 g Kom-

[1]) Diese Annalen **393**, 290 (1913). Zu der Reaktion vgl. den theoretischen Teil.

Digitized by Google

plexverbindung wurden 0,5 g krystallisiertes Acetal isoliert; das Acetal hinterblieb zunächst als schwach gelbliches Öl, das beim Überschichten mit Methylalkohol auf Impfen rasch erstarrte. Schmelzp. des Rohprodukts: 57—58°, Mischprobe 59°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol ergab den richtigen Schmelzpunkt. Aus 1 g Acetal, das nach der Behandlung mit Phosphorpentachlorid direkt wieder mit Methylatlösung umgesetzt wurde, konnten 0,8 g vom Schmelzp. 61° wiedergewonnen werden.

Acetal des Benzalacetophenons.

$C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$ [1]) ⟶ $C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CCl.C_6H_5$ ⟶ $C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH.C_6H_5$.

Das bisher noch unbekannte Acetal konnte ohne Isolierung der Zwischenstufe auf diesem Wege[2]) mühelos erhalten werden:

10 g Benzalacetophenonchlorid (Schmelzp. 37—38°) werden in wenig trocknem Äther gelöst und in 75 ccm einer 2prozentigen Methylatlösung (= 1 Mol.) gegossen; es fällt sofort Kochsalz. Eine Probe zeigt die unveränderte blaurote Schwefelsäurereaktion des Chlorids. Nach Zugabe von weiteren 90 ccm 5prozentigem Methylat, wodurch der Gehalt an unverbrauchtem Natrium auf etwa $2^1/_2$ Proz. gebracht wird, wird der zur Lösung verwandte Äther abdestilliert und die ganze Lösung 72 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, die in üblicher Weise geprüft wird, zeigt nicht mehr die rotblaue Farbe des Chlorids, sondern die intensiv gelbe des Ketons. Nun wird die Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wird gut mit Wasser ausgewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und abgesaugt. Es bleibt ein gelbgefärbtes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wurde und dessen Hauptfraktion unter 14 mm Druck bei 192°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3975 (1909) und diese Annalen **393**, 281 (1913).

[2]) Diese Annalen **393**, 256 (1913).

Digitized by Google

als klare Flüssigkeit übergeht, die in Kältemischung bald zu schönen, weißen Krystallen erstarrt. Das Acetal krystallisiert aus Methylalkohol, worin es sich in der Wärme leicht löst, in prächtigen, schneeweißen Nadeln. Schmelzp. 46—46 $^1/_2$°.

0,2058 g gaben 0,6055 CO_2 und 0,1285 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$	Gef.
C	80,32	80,24
H	7,14	6,99

Die *Verseifung zu Keton* erfolgt, wenn man die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und stehen läßt. Das Keton wird in üblicher Weise mit Äther isoliert. Schmelzp.: 54°. Mischprobe: 55°.

Benzalacetophenonchlormethylat,

$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3)Cl.CH{:}CH.C_6H_5$.

Bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid färbte sich die Benzollösung des Acetals schwach gelb. Der Komplex mit Quecksilberchlorid fiel zunächst als intensiv gelber, fein verteilter Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wurde. Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist leuchtend gelb wie die des Ketons. Schmelzp.: etwa 100° unter träger Gasentwicklung.

0,4545 g gaben 0,1969 HgS.
0,2637 g „ 0,2085 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{15}OCl_3Hg$	Gef.
Hg	37,85	37,35
Cl	20,07	19,65

Bei der Zersetzung der Komplexverbindung mit Natriummethylat wurde das Acetal zurückgewonnen. Schmelzp. des Rohprodukts nach dem Auswaschen mit eiskaltem Methylalkohol: 42°. Mischprobe: 45°. Das direkt aus der Benzollösung des Chlormethylats regenerierte Acetal schmolz bei 43°. Mischprobe: 45°.

Eine *Komplexverbindung mit Phosphorpentachlorid* fällt auf Zugabe von 2 Mol. des Chlorids als intensiv gelbes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einem gelben, anscheinend amorphen Körper erstarrt.

Digitized by Google

Acetal des p,p-Dimethoxybenzophenons,
$[CH_3O.C_6H_4]_2.CCl_2 \rightarrow [CH_3O.C_6H_4]_2.C(OCH_3)_2$.

10 g Dimethoxybenzophenonchlorid[1]) (Schmelzp. 101 bis 102°) werden in trocknem Äther gelöst und in 160 ccm einer 2prozentigen Methylatlösung unter Umschütteln gegeben. Sofort fällt unter starker Erwärmung Kochsalz aus. Nach kurzem Stehen (etwa 15 Min.) wird das Gemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert; der Äther wird gut mit Wasser von Alkohol befreit, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum abgesaugt. Es bleiben schöne, weiße Krystalle zurück, die aus Methylalkohol, worin sie sich in der Wärme verhältnismäßig schwer lösen, in prächtigen weißen Nadeln anschießen. Schmelzp. 107—108°.

0,1134 g gaben 0,2935 CO_2 und 0,0718 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4$	Gef.
C	70,84	70,83
H	7,00	7,09

Das Acetal löst sich in konz. Schwefelsäure grüngelb.

Gibt man zur alkoholischen Lösung einen Tropfen konz. Schwefelsäure, so fällt nach einiger Zeit das Keton in weißen Krystallen aus. Schmelzp.: 141°; Mischprobe: 142°.

Chlormethylat des p,p-Dimethoxybenzophenons,
$[CH_3O.C_6H_4]_2C(OCH_3)_2 \rightarrow [CH_3O.C_6H_4]_2.C(OCH_3)Cl.HgCl_2$.

Die Benzollösung des Acetals hat nach der Zugabe des Phosphorpentachlorids einen Stich ins Gelbe. Die Komplexverbindung mit Quecksilberchlorid fällt als gelbes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einem anscheinend amorphen Pulver erstarrt.[2]) Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Substanzen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1645 (1911).

[2]) Unter den gleichen Bedingungen bildet das *Keto*chlorid mit Quecksilberchlorid eine Komplexverbindung, die als rotbrauner, voluminöser, äußerst schwer zu behandelnder Niederschlag ausfällt. Er ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt sich dabei unter Ketonbildung. Über sein Verhalten beim Erhitzen vgl. die Dissertation von H. Blankenhorn.

Digitized by Google

I. { 0,5181 g gaben 0,2132 HgS.
   { 0,2457 g „ 0,1801 AgCl.

II. { 0,4181 g „ 0,1703 HgS.
    { 0,2557 g „ 0,1852 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3Cl_3Hg$	Gef. I	II
Hg	35,57	35,48	35,11
Cl	18,86	18,14	17,91

Mit überschüssigem Phosphorpentachlorid fällt eine gelbe ölige Komplexverbindung; sie geht beim Erwärmen in Lösung; die Lösung zeigt die typische Rosafärbung und die bräunlichgelbe Schwefelsäurereaktion des Ketochlorids.

Zur Zersetzung wurde die gelbe Quecksilberverbindung auf etwa 140° Badtemperatur erhitzt. Siedep. des abgespaltenen Chlormethyls: —24°. Der Zersetzungsrückstand, eine hellbraune, feste Masse, wurde in Methylalkohol aufgenommen, mit Kochsalzlösung gefällt, und in üblicher Weise mit Äther aufgearbeitet. Der Äther hinterließ reines Keton in schönen, weißen Krystallschuppen Schmelzp. 141°. Mischprobe.

Die Einwirkung von Methylatlösung wurde hier nur an der Benzollösung des Chlormethylats, nicht auch an der isolierten Komplexverbindung untersucht. Von 1 g Acetal gewannen wir 0,95 g direkt in farblosen Krystallen zurück. Schmelzp. nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: 105° (Mischprobe).

Man erhält die gelbe Quecksilberchloridverbindung des Chlormethylats auch beim Einleiten trockner Salzsäure in die mit dem Metallchlorid versetzte Benzollösung des Acetals. Scharf unterschieden von dieser zunächst öligen, nachträglich erstarrenden Fällung entsteht unter den gleichen Bedingungen aus dem *Keton* ein gelber, sofort krystallinischer Niederschlag, der noch weiter untersucht werden soll. Er dürfte der Formel $[CH_3O.C_6H_4]_2.CO.HCl.HgCl_2$ entsprechen.

Digitized by Google

Chlormethylat des Benzophenons,

$$[C_6H_5]_2.C(OCH_3)_2 \rightarrow \left[[C_6H_5]_2C(OCH_3)Cl\right]_2.5\,HgCl_2.$$

Das übliche Verfahren mußte hier etwas abgeändert werden, da man ohne das Arbeiten in konzentrierten Lösungen nur sehr geringe Ausbeuten erhält. Anscheinend ist die Komplexverbindung in Benzol, und vor allem in Äther, unter Dissoziation wesentlich leichter löslich wie die bisher beschriebenen.

4 g Acetal (Schmelzp. 106,5—107°) werden mit wenig trocknem Benzol verflüssigt und mit der konz. Lösung von 3,5 g Phosphorpentachlorid in Benzol versetzt. Auf Zugabe der ätherischen Quecksilberchloridlösung, die durch längeres Kochen hergestellt sein muß, entsteht sofort eine milchige, schwach gelbe Fällung, die sich in wenigen Minuten in feine, fast farblose Krystallnadeln verwandelt[1]; sie zeigen einen deutlichen, gelblichgrünen Schimmer. Ist die ätherische Lösung bei der Zugabe noch etwas warm, so bleibt gelegentlich die ölige Trübung aus und das Additionsprodukt fällt direkt in Krystallen. Man dekantiert die überaus empfindliche Substanz im geschlossenen Apparat, wäscht auf gleiche Weise zunächst mit etwas Quecksilberchlorid enthaltendem Äther, dann tunlichst rasch einmal mit reinem Äther und verdrängt diesen zum Schluß mit niedrigsiedendem Petroläther (Siedep. 20—40°). Der Körper muß im Kolben selbst getrocknet werden. Ausbeute: 3,5 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kaum gelblich, wie die des Acetals. Der Körper zeigt keinen rechten Schmelzpunkt (vgl. später). Darstellungs- und Reinigungsmethode weisen auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß dem Körper etwas Quecksilberchlorid beigemengt sein wird, und berechtigen daher, die gefundenen Analysenwerte im

[1]) Bei manchen Versuchen beobachteten wir eine ganz schwache Färbung der Lösung, die von Rötlich nach Violett umschlug. Wir hatten den Eindruck, als hinge sie mit einer Verunreinigung der verwendeten Lösungsmittel zusammen.

Digitized by Google

Sinne der oben angenommenen Zusammensetzung zu deuten, entsprechend dem Verhältnis Hg : Cl = 1 : 2.4.

I. { 0,4344 g gaben 0,2776 HgS.
   { 0,2554 g „ 0,2252 AgCl.

II. { 0,5132 g „ 0,3237 HgS.
    { 0,2691 g „ 0,2389 AgCl.

	Ber.[1]) für $C_{28}H_{26}O_2Cl_{12}Hg_5$	Gef. I	Gef. II
Hg	55,03	55.07	54,36
Cl	23,34	21,82	21,96
Hg:Cl =	1:2,4	1:2,23	1:2,27

Wird die Verbindung erhitzt, so färbt sie sich bei etwa 100° veilchenblau und fällt bei weiterem Erhitzen bis etwa 180° Badtemperatur etwas in sich zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen und ohne daß eine Gasentwicklung zu beobachten ist. In der Vorlage hat sich aber Chlormethyl kondensiert. Siedep.: —22°. Der bläuliche Zersetzungsrückstand wurde in Methylalkohol, in dem er sich leicht löste, aufgenommen, mit Kochsalzlösung gefällt, und in üblicher Weise mit Äther isoliert. Der Äther hinterließ Benzophenon in schwach gelblichen Krystallen. Schmelzp. 48° (Mischprobe).

Bei der Umsetzung mit Methylatlösung erhielten wir aus 2 g der Komplexverbindung 0,5 g Acetal. Schmelzp. 105° nach dem Anreiben mit Methylalkohol (Mischprobe). Von 2 g Acetal, die mit Phosphorpentachlorid umgesetzt waren, wurden durch Behandeln mit Methylatlösung 1,8 g als schwachgelbliche Krystalle zurückgewonnen. Schmelzp.: 105°.

p-Anisyliden-p-chloracetophenon,

$Cl.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

1 Molekül Anisaldehyd (10 g) und 1 Molekül p-Chloracetophenon (12,88 g) werden in 100 ccm Alhohol gelöst

[1]) Für $C_{14}H_{13}OCl.2HgCl_2$ berechnet sich Hg 51,73, Cl 22,86. Die gefundenen Werte ließen sich nur unter der Annahme dahin interpretieren, daß dem Körper stets Quecksilberchlorid beigemengt war.

Digitized by Google

und mit Wasser (etwa 100 ccm) verdünnt, bis eine dauernde Trübung eben noch vermieden wird. Nun fügt man so viel Natronlauge zu, daß der Gehalt der Lösung an Ätznatron ungefähr 0,5 Proz. beträgt. Nach kurzem Schütteln scheidet sich das Keton in gelben Krystallblättchen ab. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit verdünntem Alkohol aus. Nach dem Trocknen wird aus Essigester umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln (Ausbeute 18 g). Schmelzp. 121—122°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit chromgelber Farbe.

0,2122 g gaben 0,5496 CO_2 und 0,0950 H_2O.
0,2219 g „ 0,1206 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2Cl$	Gef.
C	70,46	70,64
H	4,81	5,00
Cl	13,03	13,39

p-Chlorbenzyliden-p-methoxyacetophenon,
$CH_3O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.Cl$.

62 g Acetylanisol[1]) werden mit 51,2 g p-Chlorbenzaldehyd zusammen in 42 ccm Alkohol und 12,5 ccm 5prozentigem Natriummethylat etwa 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung färbt sich braun, beim Kochen rot und erstarrt bald zu einer ziemlich harten, rötlichgelben Masse, die zerkleinert, mit Alkohol zerrieben und ausgewaschen wird. Ausbeute 90 g. Aus Essigester scheidet sich das Keton in hellgelben Schuppen vom Schmelzp. 130—131° ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine citronengelbe Lösung.

0,2152 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,0941 H_2O.
0,2275 g „ 0,1200 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2Cl$	Gef.
C	70,46	70,32
H	4,81	4,89
Cl	13,03	13,05

[1]) Diese Annalen **374**, 139 (1910).

Digitized by Google

p-Chlorcinnamyliden-p-methoxyacetophenon,

$Cl.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$.

Zu einer Lösung von 5 g p-Chlorzimtaldehyd und 4,5 g Acetylanisol in 42 ccm Alkohol wird so viel Wasser hinzugegeben, bis eine bleibende Trübung gerade noch vermieden wird und dann so viel Natronlauge, daß der Gehalt der Lösung an Natrium 0,5 Proz. beträgt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber Körper aus. Häufiges Schütteln begünstigt die krystalline Abscheidung. Man läßt die Lösung etwa 12 Stunden stehen; sie erstarrt dabei zu einem dicken, gelben Krystallbrei, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Er krystallisiert aus Methylalkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln, die bei 140° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Keton rotorange.

0,2140 g gaben 0,5696 CO_2 und 0,1000 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_2Cl$	Gef.
C	72.34	72.59
H	5,06	5,23

p-Methoxycinnamyliden-p-chloracetophenon.

$Cl.C_6H_4.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

5 g p-Methoxyzimtaldehyd werden mit 5 g p-Chloracetophenon in 100 ccm Alkohol gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß eine dauernde milchige Trübung eben noch vermieden wird; dann gibt man 17 ccm 10prozentiger Natronlauge zu. Die Lösung färbt sich sofort gelb und scheidet ein hellbraunes Öl ab, das nach heftigem Schütteln zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisiert, worin sich das Keton beim Kochen jedoch nur mäßig löst. Leuchtend goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 156°. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt das Keton ein prächtiges Rotviolett.

Digitized by Google

0,2126 g gaben 0,5642 CO_2 und 0,0962 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2Cl$	Gef.
C	72,34	72,38
H	5,06	5,06

p-Chlordibenzalaceton,

$Cl.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$.

4,74 g p-Chlorbenzaldehyd und 5 g Benzalaceton werden nach der für p-Anisyliden-p-chloracetophenon gegebenen Vorschrift kondensiert. Das Keton fällt zunächst als gelbes Öl, das durch kräftiges Schütteln zum Erstarren gebracht werden kann. Nach etwa 2 Stunden ist die Flüssigkeit zu einem dicken gelben Brei erstarrt, der abgenutscht, mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet wird. Das Keton krystallisiert aus Äthylalkohol, worin es in der Wärme verhältnismäßig leicht löslich ist, in schönen, feinen, hellgelben Nadeln. Ausbeute 7 g, Schmelzp. 134°. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangegelb.

0,2325 g gaben 0,6462 CO_2 und 0,1008 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{13}OCl$	Gef.
C	75,95	75,80
H	4,88	4,85

Im Felde, Februar 1915.

Digitized by Google

[Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

Über Abkömmlinge des Fulvens.[1])
5. Kondensation von Inden mit Ketonen;

von *Johannes Thiele* und *Karl Merck*[2]).

Theoretischer Teil.

In der dritten Mitteilung über Fulvene[3]) wiesen Thiele und Henle darauf hin, daß die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in den drei Kohlenwasserstoffen Cyclopentadien, Inden und Fluoren in dem Maße abnimmt, wie die Doppelbindungen des Fünfrings in Benzoldoppelbindungen umgewandelt werden. Während beim Cyclopentadien die Kondensation mit Ketonen äußerst leicht verläuft[4]), gelingt es nicht, Fluoren unter der Wirkung alkalischer Kondensationsmittel mit Ketonen zu kondensieren.[5])

Dagegen ließ sich nunmehr feststellen, daß das in der Mitte stehende Inden mit manchen Ketonen sich noch einigermaßen leicht kondensiert. Aceton wird unter der Wirkung methylalkoholischen Kalis *glatt* mit Inden kondensiert, bei energischer Kondensation erhält man hauptsächlich ω,ω-Dimethylbenzofulven (I). Bei langsamer Kondensation entsteht außerdem das Bikondensationsprodukt, γ-Oxyisopropyl-ω,ω-dimethylbenzofulven (II), in beträchtlicher Menge.

[1]) Vgl. diese Annalen **347**, 249, 275, 290 (1906); **348**, 1 (1906).

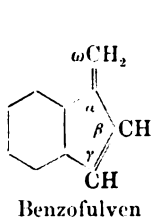
[2]) Kondensation von Inden mit Ketonen, Inaug.-Diss. Straßburg 1912.

[3]) Diese Annalen **347**, 290 (1906).

[4]) Diese Annalen **348**, 1 (1906).

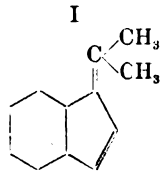
[5]) Diese Annalen **347**, 291 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 73 (1895).

Digitized by Google

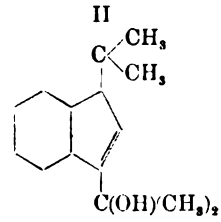


Benzofulven

I

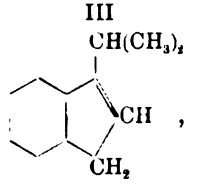


II



Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Kondensation mit Aldehyden. Dimethylbenzofulven läßt sich mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther nicht reduzieren, da die Fulvendoppelbindung weder Phenyl noch Carbonyl trägt[1]), doch gelingt die Reduktion glatt mit Natrium und Alkohol. Unter 1,4-Addition entsteht dabei in guter Ausbeute Isopropylinden (III).

III

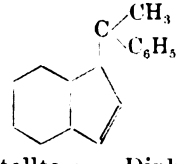


,

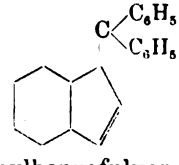
das als substituiertes Inden genau wie das Methylinden und Benzylinden[2]) kondensationsfähig sein muß. In der Tat war dies, wie unten gezeigt werden wird, der Fall.

Wesentlich schwerer als mit Aceton kondensiert sich Inden mit aromatischen Ketonen. Durch mehrstündiges Kochen mit Natriumäthylat und Acetophenon erhält man das ω-Methyl-ω-phenylbenzofulven (IV), mit Benzophenon auf gleiche Weise das bereits von Grignard[3]) auf anderem

IV



V



Wege dargestellte ω,ω-Diphenylbenzofulven (V). Konden-

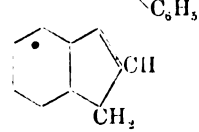
[1]) Vgl. diese Annalen **347**, 250 (1906).
[2]) Diese Annalen **347**, 260 u. 265 (1906).
[3]) Compt. rend. **152**, 272 (1911).

Digitized by Google

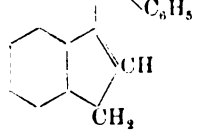
sationsprodukte aus einem Molekül Inden mit zwei Molekülen Keton wurden hier nicht erhalten.

Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam erhält man aus den beiden stark gefärbten Fulvenabkömmlingen die farblosen Indene, das Indenylmethylphenylmethan (VI) und das Benzhydryl-inden (VII), die wie III weiter kondensationsfähig sind.

VI



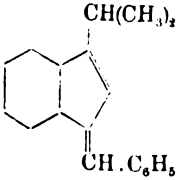
VII



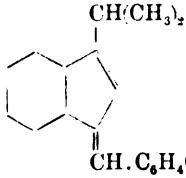
Die Farbe der drei Benzofulvene entspricht genau den Erwartungen; sie ist weniger intentiv als die der entsprechenden Fulvene, intensiver als die der entsprechenden Dibenzofulvene oder Fluorenabkömmlinge. So ist Dimethylfulven[1]) leuchtend orangegelb, Dimethyldibenzofulven[2]) farblos, das in der Mitte stehende Dimethylbenzofulven ist hellgelb. Methylphenylfulven[3]) ist rotgelb, Methylphenylbenzofulven orangegelb. Diphenylfulven[4]) endlich bildet tiefrote Prismen, Diphenyldibenzofulven[5]) ist farblos und nur in Lösung gelb, während Diphenylbenzofulven gelborangefarbene Krystalle bildet

Bei der Kondensation von Isopropylinden mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd erhält man glatt die entsprechenden Benzofulvene, nämlich Benzalisopropylinden (VIII) und Anisalisopropylinden (IX).

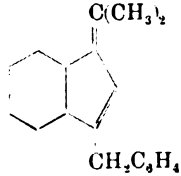
VIII



IX



X



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 671 (1900).
[2]) Zentralbl. **1916**, I, 1241.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 672 (1900).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 672 (1900).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 73 (1895).

Digitized by Google

Nach der Annahme von Thiele und Bühner[1]) über die oszillierende Doppelbindung in den doppelt substituierten Indenen hätte man zu einem Körper von der Konstitution IX auch durch Kondensation von Anisylinden mit Aceton kommen sollen. Indessen gibt diese Kondensation einen vom Anisalisopropylinden durchaus verschiedenen Körper, der sich als das nach der Thiele-Bühnerschen Annahme nicht existierende γ-Anisyl-ω,ω-dimethylbenzofulven (X) erwies.[2]) Seiner Konstitution entspricht seine Farbe und das Verhalten gegenüber Aluminiumamalgam: Anisalisopropylinden ist als aromatisches Fulven stark gelb und läßt sich mit Al-amalgam reduzieren, Anisyldimethylbenzofulven ist als aliphatisches Fulven nur schwach gelb und wird von Al-amalgam *nicht* angegriffen. Die Schmelzpunkte beider Körper liegen zwar nahe aneinander (81—82° und 83°), die Mischprobe gab jedoch eine Depression auf 63°. Bei der Molekulargewichtsbestimmung erwiesen sich beide Körper als einfach molekular. Auch die Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure sind verschieden, doch nehmen die Lösungen nach kurzer Zeit gleiche Färbung an, was sich am Absorptionsspektrum deutlich verfolgen läßt.

Bei der Reduktion von Anisalisopropylinden mit Aluminiumamalagam erhält man Anisylisopropylinden; zum gleichen Körper gelangt man durch alkalische Reduktion des Isomeren.

Auf Grund der Existenz der beiden Isomeren wurde nun auch der Fall des Benzylanisal- bzw. Benzalanisylindens einer experimentellen Nachprüfung unterzogen, wobei sich ergab, daß es sich auch hier *nicht* um *einen Körper mit oszillierender Doppelbindung*, sondern um *zwei durchaus verschiedene Körper* handelt, von denen sich aber der eine unter der Wirkung des bei der Kondensation benutzten Alkalis leicht in den andern umlagert. Kondensiert man nämlich

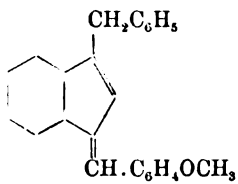
[1]) Diese Annalen **347**, 256 (1906).

[2]) Vgl. Vortrag von Thiele auf der Freiburger Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker. Zeitschr. f. angew. Chem. **1912**, 1185.

Digitized by Google

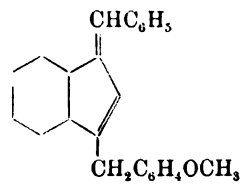
Benzaldehyd mit Anisylinden bei gewöhnlicher Temperatur durch Stehenlassen mit Akali, so erhält man denselben Körper wie aus Anisaldehyd und Benzylinden, das Benzylanisalinden (XI).

XI



Alkali

XII



Kondensiert man Benzalaldehyd mit Anisylinden nur kurze Zeit, aber in kochender Lösung, so erhält man einen Körper von bedeutend tieferem Schmelzpunkt, der bei der Mischprobe mit Benzylanisalinden eine Depression von 6° ergab und nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als das Isomere, nämlich Anisylbenzalinden (XII) anzusehen ist. Durch mehrstündiges Kochen mit Alkali geht XII in XI über; diese Umlagerung findet bereits in der Kälte bei mehrtägigem Stehen mit Alkali statt.

Dagegen wird Benzylanisalinden bei der gleichen Behandlung nicht verändert; es stellt das beständige Isomere dar.

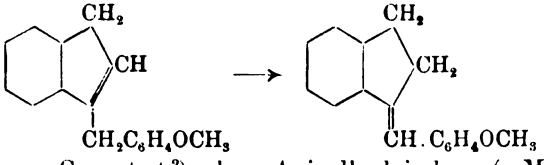
Während es sich beim Benzalanisyl- und Benzylanisalinden um ein Isomerenpaar handelt, dessen eines Isomere in das andere umlagerbar ist, führten Versuche, Isopropylanisalinden und Anisyldimethylbenzofulven ineinander überzuführen, nicht zum Resultat. Beide Isomere bleiben beim Kochen mit methylalkoholischem Kali unverändert. Einen ähnlichen Fall hat F. Bulle[1]) bei der Anisalbenzyl-β-indenphosphinsäure und der Anisylbenzal-β-indenphosphinsäure beobachtet, die sich ebenfalls beim Kochen mit Alkali nicht veränderten.

Indenylmethylphenylmethan (VI) und Benzhydrylinden (VII) ließen sich mit Alkali und Anisaldehyd zu gelben Benzofulvenen kondensieren, doch gelang es nicht,

[1]) Inaug.-Diss. Straßburg 1912. Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden.

Digitized by Google

durch Kondensation von Anisylinden mit Acetophenon bzw. Benzophenon die zugehörigen Isomeren zu erhalten, so daß über die Lage der Doppelbindungen in diesen Benzofulvenen nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Trotz mehrstündigem Kochen von Anisylinden mit Natriumäthylat und aromatischem Keton konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden. Dagegen wurde ein Körper isoliert, der in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 98,5° krystallisierte und nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als ein Isomeres des Anisylindens[1]) vom Schmelzp. 63—64° anzusehen ist. Der Körper addiert Brom in Chloroformlösung augenblicklich; Kondensationsfähigkeit zeigt er nicht mehr. Auch bei der Kondensation von Anisylinden mit Benzaldehyd wurde er in kleinen Mengen beobachtet; er entsteht durch Umlagerung des Anisylindens beim Kochen mit Natriumäthylat oder methylalkoholischem Kali. Auf Grund seiner Zusammensetzung, seiner Bildung und seiner Eigenschaften ist der Körper wohl als Anisalhydrinden anzusehen; diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit,



nachdem Courtot[2]) das Anisalhydrinden (p-Methoxyphenyldihydrobenzofulven) kürzlich als farblosen Körper vom Schmelzp. 99—100° beschrieben hat.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Inden mit Aceton.

ω,ω-Dimethylbenzofulven[3]) (Formel I) *und γ-Oxyisopropyl-ω,ω-dimethylbenzofulven* (Formel II).

Man läßt 20 g Inden und 80 ccm Aceton mit 5 ccm

[1]) Diese Annalen **347**, 269 (1906).

[2]) Zentralbl. **1916**, (II), 908.

[3]) Vgl. Courtot, Zentralbl. **1916**, I, 1242. Siedep. 129—130° bei 8 mm.

Digitized by Google

methylalkoholischem Kali (27—28 Proz.) unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur 1 Woche stehen, gießt dann in Wasser und destilliert das unverbrauchte Aceton ab. Destilliert man nun mit Wasserdampf, so geht das Dimethylbenzofulven als hellgelbes Öl über, das in Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert wird. Die bei 16 mm zwischen 140—170° übergehende Hauptfraktion ergibt nach 1—2maliger Destillation das *Dimethylbenzofulven* als hellgelbes Öl vom Siedep. 142° bei 16 mm; Ausbeute nach der ersten Destillation 12 g.

0,4419 g gaben 1,4910 CO_2 und 0,3026 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}$	Gef.
C	92,23	92,02
H	7,77	7,66[1])

Pikrat. Versetzt man eine heiße $5^1/_2$prozentige alkoholische Pikrinsäurelösung mit dem Kohlenwasserstoff, so krystallisiert das Pikrat beim Erkalten in Form gelber Nadeln aus, die sich unverändert aus Alkohol umkrystallisieren lassen, bei 102° sintern und bei 115 bis 116° schmelzen. Bereits wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts erstarrt die geschmolzene Masse wieder.

Man unterdrückt die Dampfdestillation, nachdem 2 Liter Destillat erhalten sind; im Kolben scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus, die im wesentlichen aus Oxyisopropyldimethylbenzofulven bestehen und aus Ligroin und dann aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 15—17 g Rohprodukt.

Oxyisopropyldimethylbenzofulven krystallisiert in kaum gefärbten Schuppen vom Schmelzp. 97—98°, reduziert Soda-Permanganat und gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Farbreaktion.

---

[1]) Dimethylbenzofulven, sowie die anderen erhaltenen Öle sind schwer verbrennbar und verharzen rasch an der Luft, es wurde deshalb bei den Analysen meist zu wenig C und H gefunden.

Digitized by Google

0,1808 g gaben 0,5585 CO_2 und 0,1401 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O$	Gef.
C	84,11	84.25
H	8,41	8,67

Will man nur Dimethylbenzofulven herstellen, so kondensiert man zweckmäßig in der Hitze. 25 g Inden werden mit 100 ccm Aceton und 5 ccm methylalkoholischem Kali 2 Stunden gekocht, dann in Wasser gegossen und wie oben angegeben behandelt. Ausbeute nach einmaliger Destillation 18—20 g Dimethylbenzofulven.

Isopropylinden (Formel III).

10 g Dimethylbenzofulven werden in 100 ccm kochendem absolutem Alkohol gelöst und 7 g Natrium in kleinen Stücken innerhalb einer Viertelstunde zugesetzt. Man kocht noch eine weitere Viertelstunde, gießt in Wasser, destilliert den Alkohol ab, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und äthert das entstandene Öl aus. Das nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Die bei 15 mm zwischen 110 und 120° übergehende Fraktion ergibt nach zwei- bis dreimaliger Destillation ein schwachgelbes Öl vom Siedep. 113° bei 15 mm. Ausbeute: einmal destilliert, 8 g. Isopropylinden siedet bei gewöhnlichem Druck bei etwa 230° unter teilweiser Zersetzung und entfärbt Soda-Permanganatlösung.

I. 0,1667 g gaben 0,5501 CO_2 und 0,1353 H_2O.
II. 0,2023 g „ 0,6700 CO_2 „ 0,1659 H_2O.
III. 0,1459 g „ 0,4857 CO_2 „ 0,1199 H_2O.[1])

	Ber. für $C_{12}H_{14}$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	91,08	90,00	90,32	90,79
H	8,92	8,92	9,18	9,19

[1]) I und II in Kügelchen verbrannt, III im Schiffchen mit Bichromat und Bleichromat.

Digitized by Google

Kondensation von Inden mit Acetophenon.

ω-Methyl-ω-phenylbenzofulven[1]) (Formel IV).

2 g Natrium werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der kochenden Lösung 12 g Acetophenon und 13 g Inden gegeben. Nach 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad gießt man in Wasser, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und treibt nicht kondensiertes Acetophenon und Inden im Dampfstrom über. Im Kolben bleibt ein braunes Öl, das mit Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wird das Öl, das sich nicht zur Krystallisation bringen läßt, im Vakuum destilliert, wobei etwa 14 g bei 5 mm Druck zwischen 170—180° übergehen. Bei nochmaliger Destillation geht reines Methylphenylbenzofulven vom Siedep. 178—179° bei 5 mm über. (Siedep. bei 16 mm 204—205°.) Es reduziert Soda-Permanganatlösung.

0,3088 g gaben 1,0579 CO_2 und 0,1804 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}$	Gef.
C	93,53	93,43
H	6,47	6,54

Das Öl war weder durch Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Kälte zum Krystallisieren zu bringen, doch bildeten sich nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur (2—3 Wochen) kleine Krystalle, und allmählich erstarrte fast alles. Kälte beschleunigt die Krystallisation nicht. Die abgesaugten gelben Krystalle sind aus Methylalkohol umkrystallisierbar. Schmelzpunkt: 68—69°.

Indenylmethylphenylmethan (Formel VI).

6,5 g Methylphenylbenzofulven werden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam[2]) behandelt. In 2 bis 3 Tagen ist die Lösung vollständig farblos und hinter-

[1]) Vgl. Courtot, Zentralbl. **1916**, I, 1242.

[2]) Nach vielfachen Erfahrungen hängt der Erfolg der Reduktionen sehr von der Qualität des Aluminiums ab. Die meisten im Handel befindlichen Aluminiumspäne sind fast unwirksam. Sehr

Digitized by Google

läßt nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers 6 g eines hellgelben Öles, das im Vakuum destilliert wird. Hierbei geht fast alles bei 160—165° und 5 mm über. Siedepunkt des reinen Körpers: 161° bei 5 mm, und 196° bei 15 mm. Es entfärbt Soda-Permanganatlösung.

0,0740 g gaben 0,2512 CO_2 und 0,0498 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}$	Gef.
C	92,68	92,58
H	7,32	7,53

Kondensation von Inden mit Benzophenon.

ω,ω-Diphenylbenzofulven (Formel V).

12 g Benzophenon und 10 g Inden werden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol etwa 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich rotbraune Krystalle aus, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Ausbeute: etwa 13 g. Zur Reinigung werden sie öfters aus Alkohol umkrystallisiert. In reinem Zustande bildet das Diphenylbenzofulven orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 114,5°, leichtlöslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Alkohol und Eisessig. Der Körper stimmt mit dem von Grignard[1]) beschriebenen Diphenylbenzofulven überein, bis auf den Schmelzpunkt, den dieser mit 111—112° angibt.

0,0870 g gaben 0,3007 CO_2 und 0,0462 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}$	Gef.
C	94,28	94,26
H	5,72	5,94

Wird die Mutterlauge der Dampfdestillation unterworfen, so scheiden sich im Destillat über Nacht neben etwas unverbrauchtem Inden und Benzophenon lange, weiße Nädelchen aus, vom Schmelzp. 62°, die sich aus

gute Resultate wurden erhalten mit Aluminiumblech, 0,1 mm oder besser 0,05 mm Stärke, das durch E. Merck bezogen war und aus Neuhausen stammte.

[1]) Compt. rend. 152, 272 (1911). Vgl. Courtot, Zentralbl. 1916, I. 1242.

Digitized by Google

Ligroin oder viel Wasser umkrystallisieren lassen. Schmelzpunkt 67,5°.

0,1087 g gaben 0,3360 CO_2 und 0,0660 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O$	Gef.
C	84,54	84,31
H	6,57	6,79

Analyse und Schmelzpunkt stimmen für Benzhydrol, auch gab eine Mischprobe keine Depression.

Benzhydryl-inden[1]) (Formel VII).

5 g Diphenylbenzofulven werden in feuchtem Äther gelöst und mit Aluminiumamalgam bis zur Farblosigkeit reduziert. Das nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers verbleibende Öl erstarrt sofort zu einer fast weißen Krystallmasse. Ausbeute: 4,6 g vom Schmelzpunkt 106°. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 113—114°, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1487 g gaben 0,5096 CO_2 und 0,0881 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}$	Gef.
C	93,57	93,46
H	6,43	6,63

Kondensationen substituierter Indene.

Benzalisopropylinden (Formel VIII).

3,6 g Isopropylinden und 2,4 g Benzaldehyd läßt man mit 10 ccm methylalkoholischem Kali (27 Proz.) etwa 24 Stunden stehen, reinigt mit Wasserdampf und nimmt das im Kolben zurückbleibende Öl mit Äther auf. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Öl erstarrt, mit etwas Alkohol angerieben, in einer Kältemischung zu gelben Krystallen, die mit Methylalkohol gewaschen werden. Schmelzp. 101°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

[1]) Vgl. Courtot, Zentralbl. 1915, II, 407.

Digitized by Google

Aus letzterem umkrystallisiert, bildet es gelbe Nadeln vom Schmelzp. 105,5°.

0,2314 g gaben 0,7834 CO_2 und 0,1563 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{18}$	Gef.
C	92,63	92,33
H	7,36	7,56

Anisalisopropylinden (Formel IX).

10 g Isopropylinden und 9 g frisch destillierten Anisaldehyd läßt man mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (27 Proz.) etwa 24 Stunden stehen. Hierbei scheidet sich das Anisalisopropylinden gewöhnlich in Form gelber Krystalle aus, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Ausbeute: etwa 12 g. Scheidet sich statt der Krystalle ein gelbes Öl ab, so reinigt man dieses am besten im Dampfstrom von nicht kondensiertem Isopropylinden und Anisaldehyd und nimmt den Kolbenrückstand mit Äther auf. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit Alkohol.

Anisalisopropylinden bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 81°, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Zur Reinigung wird es aus letzterem umkrystallisiert.

0,0867 g gaben 0,2761 CO_2 und 0,0558 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O$	Gef.
C	86,96	86,85
H	7,25	7,20

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsbergerschen Apparat.

I. 0,3267 g gaben in 12,63 Aceton 0,15° Erhöhung.
II. 0,3120 g „ „ 12,12 „ 0,15° „

	Ber. für $C_{20}H_{20}O$	Gef. I	Gef. II
M	276	287	286

Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine tiefblaue Lösung, die nach wenigen Minuten permanganatfarben wird. Bei der spektroskopischen Untersuchung einer verdünnten

Digitized by Google

Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine frisch bereitete Lösung ein Absorptionsspektrum von der Mitte des Rot bis einschließlich Orange und Gelb. Beim Stehen verschob es sich in wenigen Minuten nach Blau zu und zeigte dann eine bleibende Absorption von Orange, Gelb und Grün.

γ-Anisyl-ω,ω-dimethylbenzofulven (Formel X).

15 g Anisylinden werden mit 75 ccm Aceton und 50 ccm methylalkoholischem Kali (27 Proz.) $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, in Wasser gegossen, und durch Dampfdestillation gereinigt. Das im Kolben zurückbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen und erstarrt nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers beim Anreiben mit Alkohol zu Krystallen vom Schmelzp. 68°. Ausbeute: 17,5 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol erhält man das reine Produkt als schwachgefärbte, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 83°. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Eine Mischprobe mit Anisalisopropylinden schmolz bei 63°.

0,1582 g gaben 0,5052 CO_2 und 0,1041 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O$	Gef.
C	86,96	87,09
H	7,25	7,36

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsbergerschen Apparat.

I. 0,3035 g gaben in 8,92 Aceton 0,27° Erhöhung.
II. 0,2469 g „ „ 11,94 „ 0,14° „

	Ber. für $C_{20}H_{20}O$	Gef. I	Gef. II
M	276	210	247

Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt Permanganatfarbe. Die spektroskopische Untersuchung einer verdünnten Lösung in konz. Schwefelsäure ergab bei frisch angesetzter Lösung eine Absorption von Orange, Gelb und Grün, und eine Schwächung von Blau und

Digitized by Google

Violett. Die gestandene Lösung zeigte genau dieselbe Absorption wie die Lösung von Anisalisopropylinden.

Anisylisopropylinden.

5 g Anisalisopropylinden werden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam behandelt. Nach 1—2 Tagen ist die Lösung vollständig farblos und hinterläßt nach dem Eindampfen des Äthers ein hellgelbes Öl in quantitativer Ausbeute, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Im Vakuum von 5 mm geht fast alles zwischen 200 bis 202° über. Durch nochmalige Destillation erhält man das Anisylisopropylinden als hellgelbes Öl vom Siedepunkt 200° bei 6 mm.

I. 0,1258 g gaben 0,3968 CO_2 und 0,0956 H_2O.
II. 0,1328 g „ 0,4114 CO_2 „ 0,0901 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O$	Gef. I	Gef. II
C	86,34	84,07	84,49
H	7,99	8,31	7,59

Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine rotbraune Farbreaktion.

Reduktion von Anisyldimethylbenzofulven.

6 g Anisyldimethylbenzofulven werden in 100 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst und in die kochende Lösung 7 g Natrium in kleinen Stücken allmählich eingetragen. Nach 40 Minuten gießt man die Lösung in Wasser, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure, destilliert den Alkohol ab und äthert aus. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verbleiben 6,5 g eines hellgelben Öles, das nach zweimaliger Vakuumdestillation konstant bei 200° und 6 mm siedet und sich durch nichts von dem durch Reduktion von Anisalisopropylinden mit Aluminiumamalgam gewonnenen Anisylisopropylinden unterscheidet. Ausbeute an reinem Körper 4,5 g.

I. 0,1038 g gaben 0,3212 CO_2 und 0,0700 H_2O.
II. 0,1374 g „ 0,4289 CO_2 „ 0,0988 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{22}O$	Gef. I	Gef. II
C	86,34	84,39	85,13
H	7,09	7,55	8,05

Benzalanisylinden (Formel XI).

2,4 g Anisylinden und 1,1 g Benzaldehyd werden in kochendem Methylalkohol gelöst, 5 ccm methylalkoholisches Kali zugesetzt und noch 2—3 Minuten gekocht. Beim Erkalten fällt zunächst ein Öl aus; sobald sich die ersten Krystalle zeigen, gießt man vom Öl ab und läßt etwa 24 Stunden stehen. Ausbeute: 1,2 g gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt etwa 82°, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Aus letzterem mehrmals umkrystallisiert schmelzen sie bei 89—90°. Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine tiefblaue Farbreaktion.

I. 0,1244 g gaben 0,4118 CO_2 und 0,0793 H_2O.
II. 0,1636 g „ 0,5341 CO_2 „ 0,0946 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O$	Gef. I	Gef. II
C	88,89	90,28	89,04
H	6,17	7,13	6,47

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsbergerschen Apparat.

I. 0,1541 g gaben in 9,39 Aceton 0,08° Erhöhung.
II. 0,1028 g „ „ 11,70 „ 0,04° „

	Ber. für $C_{24}H_{20}O$	Gef. I	Gef. II
M	324	342	366

Mischprobe mit Benzylanisalinden[1]) vom Schmelzpunkt 132—133° ergab eine Depression auf 82—83°.

Molekulargewichtsbestimmung von Benzylanisalinden nach der Siedemethode im Landsbergerschen Apparat.

I. 0,2261 g gaben in 9,59 Aceton 0,14° Erhöhung.
II. 0,1253 g „ „ 10,68 „ 0,06° „

[1]) Diese Annalen **347**, 271 (1906).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{20}O$	Gef. I	II
M	324	281	326

Umlagerung von Benzalanisylinden in Benzylanisalinden.

0,5 g Benzalanisylinden werden in 3 ccm Methylalkohol mit 15 ccm methylalkoholischem Kali (27 Proz.) etwa 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Benzylanisalinden in feinen Nädelchen aus. Einmal aus Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 131—133°. Mischprobe mit Benzylanisalinden: Schmelzp. 133°.

Anisalindenylmethylphenylmethan bzw. Anisylmethylphenylbenzofulven.

6 g Indenylmethylphenylmethan (Formel VI) und 3,8 g frisch destillierten Anisaldehyd läßt man mit 15 ccm methylalkoholischem Kali etwa 24 Stunden stehen. Hierbei scheiden sich reichlich gelbe Krystalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Schmelzpunkt 105°, Ausbeute: 7 g. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Zur Reinigung wird aus letzterem wiederholt umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 121°, die mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Farbreaktion geben.

0,2327 g gaben 0,7598 CO_2 und 0,1386 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{22}O$	Gef.
C	88,72	89,05
H	6,56	6,67

Anisalbenzhydryl-inden bzw. Anisyldiphenylbenzofulven.

4,2 g Benzhydrylinden und 2 g frisch destillierter Anisaldehyd werden mit 80 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbad erwärmt, bis fast alles in Lösung gegangen ist und dann 4 ccm Kali (27 Proz.) zugesetzt. Man läßt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, während dessen sich gelbe Krystalle abscheiden. Man gießt alles in Wasser und entfernt den Methylalkohol und unverbrauchten Anisaldehyd durch Wasserdampfdestillation.

Digitized by Google

Im Kolben bleiben 5 g gelber Krystalle vom Schmelzpunkt 142°. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 147°, die mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Farbreaktion geben.

0,1500 g gaben 0,4950 CO_2 und 0,0835 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O$	Gef.
C	89,96	90,00
H	6,04	6,23

Versuch, Anisylinden mit Acetophenon zu kondensieren. Isomeres Anisylinden.[1])

5 g Anisylinden und 5 g Acetophenon werden in einer Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, die mit etwas Öl verschmiert sind. Man gießt die Lauge ab und löst in heißem Alkohol, aus dem gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 98,5° krystallisieren. Ausbeute: 1 g. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man weiße Nädelchen vom Schmelzp. 98,5°, die Permanganat nicht entfärben, aber Brom in Chloroformlösung in der Kälte sofort addieren. Mit konz. Schwefelsäure ensteht eine rotbraune Farbreaktion.

I. 0,1450 g gaben 0,4572 CO_2 und 0,0876 H_2O.
II. 0,1721 g „ 0,5448 CO_2 „ 0,1040 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$ (Anisylinden)	Gef. I	Gef. II
C	86,40	85,99	86,34
H	6,83	6,76	6,76

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsbergerschen Apparat.

I. 0,2311 g gaben in 11,47 Aceton 0.14° Erhöhung.
II. 0,2430 g „ „ 9,53 „ 0,20° „

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
M	236	240	212

Über die Konstitution vgl. den Schluß des theoretischen Teils.

[1]) Vgl. Courtot, Zentralbl. **1916**, II, 908.

Digitized by Google

6. Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden;

von *Walther Bernthsen.*[1])

In der vorhergehenden Abhandlung wurde an zwei Beispielen gezeigt, daß die Theorie der oszillierenden Doppelbindung von Thiele und Bühner für die Benzofulvene nicht aufrecht erhalten werden kann, da es gelingt, beide möglichen Formen als wohldefinierte Isomere zu fassen.

Es war nun von Interesse, an Stelle von Phenyl und p-Methoxyphenyl andere aromatische Reste in das Benzofulven einzuführen und deren Wirkung auf die Lage der Doppelbindungen bzw. die Beständigkeit der Isomeren zu untersuchen.

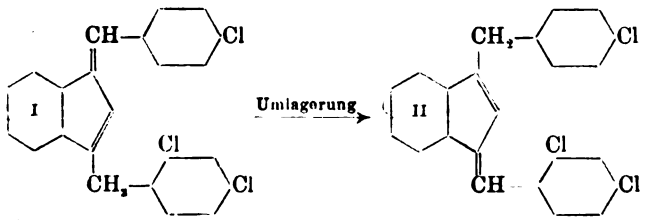
Die Darstellung der arylierten Benzofulvene geschah wie beim Benzylanisal- bzw. Benzalanisylinden. Zuerst wurde Inden mit Aldehyd A kondensiert, das Kondensationsprodukt mit Aluminiumamalgam reduziert und das Reduktionsprodukt mit Aldehyd B kondensiert; durch Kondensation von Inden mit Aldehyd B, Reduktion und Kondensation mit Aldehyd A erhielt man das Isomere. Zur Verwendung kamen Benzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, p-Isopropylbenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und 2,4-Dichlorbenzaldehyd; von der Verwendung des Anisaldehyds wurde nach einer Reihe von Versuchen abgesehen, da Anisyl-inden bei den Kondensationsversuchen stets zum großen Teil zu dem nicht kondensationsfähigen Anisalhydrinden sich isomerisierte.

Die einzelnen Isomerenpaare verhielten sich folgendermaßen: ganz analog dem Benzylanisal- und Benzalanisylinden gestaltete sich der Fall des Isomerenpaares p-Chlor-

[1]) Ungedruckte Inaug.-Diss. Straßburg; experimentell beendet Juli 1914.

Digitized by Google

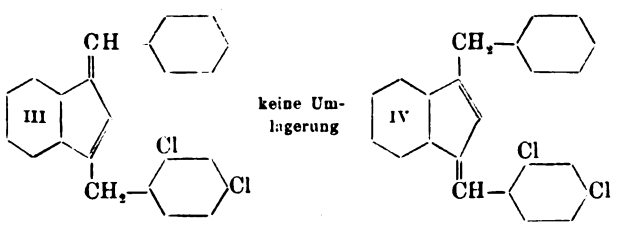
benzal-2,4-dichlorbenzyl-inden (I) und p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (II).



Schmelzp. 114—115° Schmelzp. 175—177°

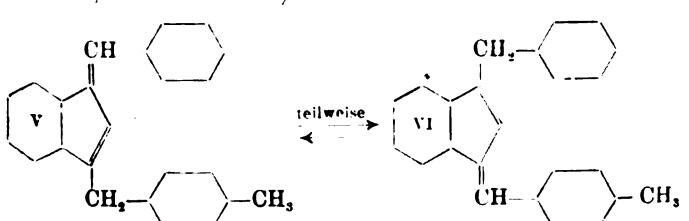
Der niedriger schmelzende Körper (I) ist der unbeständige und geht beim Kochen mit Alkali in den höher schmelzenden beständigen (II) über, der bei gleicher Behandlung keinerlei Änderung erleidet.

Tritt an Stelle des p-Chlorphenylrestes jedoch Phenyl, so erfolgt *keine* Umlagerung; beide Isomere bleiben beim Kochen mit Alkali unverändert (III und IV).



Schmelzp. 73—74° Schmelzp. 117—118°

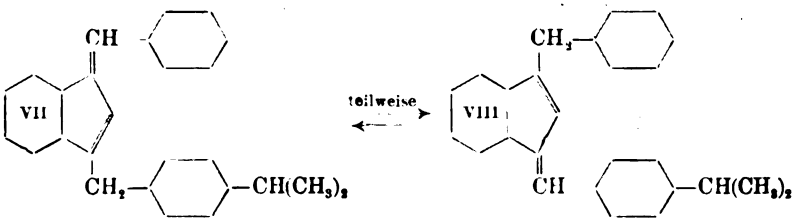
Zu *Gleichgewichten* führt das Kochen mit Alkali bei den Isomeren, die Phenyl als ersten, p-Methylphenyl bzw. p-Isopropylphenyl als zweiten Substituenten haben (V und VI; VII und VIII).



Schmelzp. 106—107° Schmelzp. 98—100°

Mischprobe 73—75°.

Digitized by Google

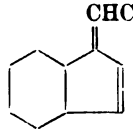


Schmelzp. 105—107° Schmelzp. 93—94°

Mischprobe 76—78°.

Keinerlei Entscheidung über die Beständigkeit der Isomeren konnte in den beiden letzten Fällen getroffen werden: p-Chlorbenzylbenzalinden und p-Chlorbenzalbenzylinden, sowie p-Chlorbenzal-p-methylbenzyl-inden und p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden. Hier wurden teils bei der Umlagerung, teils schon bei der Darstellung der Isomeren durch die Wirkung des methylalkoholischen Kalis farblose Reduktionsprodukte erhalten, so daß sich der Reaktionsverlauf nicht klar übersehen ließ.

Experimenteller Teil.

p-Chlorbenzalinden, 

4,1 g Inden werden in 100 ccm Methylalkohol mit 50 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und hierzu die methylalkoholische Lösung von 5 g p-Chlorbenzaldehyd gegeben. Es wird ungefähr 5 Minuten weiter gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb; beim Erkalten scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab, das schließlich zu gelben Krystallen erstarrt.

Ausbeute: 4,5 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. 116—117°.

0,3092 g gaben 0,9106 CO_2 und 0,1356 H_2O.
0,2348 g „ 0,3498 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{11}Cl$	Gef.
C	80,43	80,30
H	4,61	4,80
Cl	14,90	14,90

p-Chlorbenzylinden.

4 g p-Chlorbenzalinden werden mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther behandelt.[1]) Nach Entfärbung der gelben Lösung wird filtriert und gut mit Äther nachgewaschen. Aus dem Ätherrückstand erhält man ein fast farbloses Öl, das beim Anreiben zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Ausbeute: 4 g.

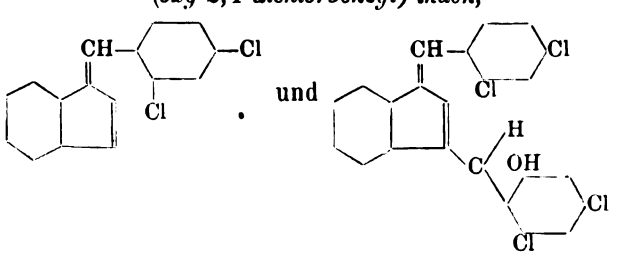
Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus letzterem umkrystallisiert. Schmelzp. 71—73°.

Mit konz. Schwefelsäure gibt p-Chlorbenzylinden eine dunkelgelbe Färbung, die bald in weinrot übergeht.

0,2406 g gaben 0,7084 CO_2 und 0,1252 H_2O.
0,3046 g „ 0,1799 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}Cl$	Gef.
C	79,83	80,29
H	5,41	5,78
Cl	14,76	14,61

2,4-Dichlorbenzalinden und 2,4-Dichlorbenzal-(oxy-2,4-dichlorbenzyl)-inden,



4,7 g Inden wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) in 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und 7 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd, in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, zugegeben. Aus der tiefgelb ge-

[1]) Vgl. vorstehende Abhandlung S. 265 Fußnote.

Digitized by Google

ärbten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht gelbe Krystalle ab. 10,5 g.

Ein Teil ließ sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und zeigte nach dreimaliger Krystallisation den Schmelzpunkt 98,5—99,5° (1,5 g). Er erwies sich als *2,4-Dichlorbenzalinden.*

0,2870 g gaben 0,7414 CO_2 und 0,1040 H_2O.
0,1169 g „ 0,1234 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{10}Cl_2$	Gef.
C	70,33	70,33
H	3,66	4,02
Cl	26,01	26,10

Der größere Teil der gelben Krystalle ist in Methyl-, Äthylalkohol und Äther fast unlöslich, leicht löslich in Benzol, Anilin, Nitrobenzol, ziemlich leicht in Eisessig. Aus Eisessig öfters umkrystallisiert: Schmelzp. 204 bis 205°. Nach der Analyse ist der Körper *2,4-Dichlorbenzal-oxy-2,4-dichlorbenzyl-inden.*

0,2856 g gaben 0,6452 CO_2 und 0,0874 H_2O.
0,4236 g „ 0,5408 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{14}OCl_4$	Gef.
C	61,32	61,61
H	3,13	3,40
Cl	31,69	31,50

Der Oxykörper entstand unter allen Versuchsbedingungen in weitaus größerer Menge.

2,4-Dichlorbenzyl-inden.

2 g 2,4-Dichlorbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nachdem die vorher gelbe Lösung entfärbt war, wurde filtriert, sorgfältig mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Der farblose, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit wenig Alkohol zu einer weißen Krystallmasse (1,8 g). Aus viel Methyl- oder besser Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert, Schmelzp. 99—101°.

0,2843 g gaben 0,7260 CO_2 und 0,1168 H_2O.
0,1934 g „ 0,2026 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{12}Cl_2$	Gef.
C	69,82	69,64
H	4,36	4,57
Cl	25,82	25,90

Erstes Isomerenpaar (I und II).

2,4-Dichlorbenzyl-p-chlorbenzalinden (I).

Zu 2,7 g 2,4-Dichlorbenzyl-inden in 70 ccm Methylalkohol und 30 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) wurde in der Siedehitze 1,4 g p-Chlorbenzaldehyd gegeben und noch einige Minuten weiter erhitzt, wobei sich ein gelbbraunes Öl abschied. Aus der Mutterlauge kamen über Nacht gelbe Krystalle, Schmelzp. 113—116°. Das Öl konnte durch Anreiben mit Methylalkohol in der Kälte zum Krystallisieren gebracht werden. Die gelben Krystalle sind schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig. Hieraus zweimal umkrystallisiert: Schmelzp. 114—115°.

0,3190 g gaben 0,8104 CO_2 und 0,1136 H_2O.
0,2912 g „ 0,3208 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{15}Cl_3$	Gef.
C	69,43	69,28
H	3,79	3,90
Cl	26,80	27,10

p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (II).

2,4 g p-Chlorbenzyl-inden wurden in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, 10 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) zugegeben und die Lösung in der Siedehitze mit 1,7 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Dabei erstarrte die Lösung zu einem gelben Krystallbrei, 2,5 g. Schmelzp. 175°. Sehr schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig, schwer in Äthylalkohol. Aus Eisessig umkrystallisiert: Schmelzp. 175—177°.

0,3074 g gaben 0,7802 CO_2 und 0,1112 H_2O.
0,2904 g „ 0,3178 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{23}H_{15}Cl_3$	Gef.
C	69,43	69,21
H	3,79	4,01
Cl	26,80	27,00

Umlagerung.

2,4-Dichlorbenzyl-p-chlorbenzalinden (114—115°) wurde in methylalkoholischer Aufschlämmung mit methylalkoholischem Kali (etwa 5n-) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erhaltene Produkt schmolz bei 160—165°. Aus Eisessig zweimal umkrystallisiert: 175 bis 176°.

Mischprobe mit p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (Schmelzp. 175—176°): 175—176°.

p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden blieb beim Kochen mit methylalkoholischem Kali unverändert. Schmelzpunkt 175—176°.

Zweites Isomerenpaar (III und IV).

2,4-Dichlorbenzylbenzalinden (III).

1,4 g 2,4-Dichlorbenzyl-inden wurden mit 0,5 g Benzaldehyd in 70 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und dazu 10 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben. Es wurde noch etwa 15 Minuten weiter erhitzt. Beim Stehen schied sich ein gelbes Öl ab, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, das Öl in ganz wenig Ligroin gelöst. Beim Anreiben in Kältemischung schieden sich gelbe Krystalle vom Schmelzp. 71—73° ab (0,5 g). Aus Eisessig zweimal umkrystallisiert: Schmelzp. 73—74°.

0,1684 g gaben 0,4700 CO_2 und 0,0697 H_2O.
0,2484 g „ 0,1968 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{16}Cl_2$	Gef.
C	76,03	76,11
H	4,41	4,63
Cl	19,54	19,60

Digitized by Google

Benzyl-2,4-dichlorbenzalinden (IV.)

4,1 g Benzyl-inden und 3,5 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd in 100 ccm Methylalkohol wurden in der Siedehitze mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) versetzt. Beim Stehen über Nacht Abscheidung gelber Krystalle und eines gelben Öls, das schließlich auch erstarrte. 3,4 g, Schmelzp. 109—115°.

Sehr schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, ziemlich schwer in Eisessig. Hieraus mehrmals umkrystallisiert: Schmelzp. 117—118° (2,5 g).

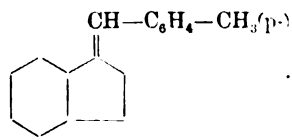
0,3512 g gaben 0,9820 CO_2 und 0,1414 H_2O.
0,3278 g „ 0,4110 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{16}Cl_2$	Gef.
C	76,23	76,25
H	4,42	4,47
Cl	19,33	19,72

Umlagerungsversuche.

Sowohl 2,4-Dichlorbenzylbenzalinden, wie Benzyl-2,4-dichlorbenzalinden blieben beim Kochen mit methylalkoholischem Kali, 5prozentiger Natriummethylatlösung wie in stark ammoniakalischer Lösung völlig *unverändert.*

p-Methylbenzalinden,



5 g Inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und mit 5 g p-Methylbenzaldehyd versetzt. Die Lösung zeigte bei weiterem Erhitzen starke Gelbfärbung und Abscheidung eines braunen Öls, das beim Erkalten zu gelben Krystallen erstarrte (5,3 g). Leicht löslich in Eisessig, Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in Äthyl-, schwerer in Methylalkohol. Hieraus umkrystallisiert: Schmelzp. 91—92°.

Digitized by Google

0,2936 g gaben 1,0047 CO_2 und 0,1728 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}$	Gef.
C	93,56	93,34
H	6,42	6,53

p-Methylbenzyl-inden.

Etwa 7 g p-Methylbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiummalgam reduziert. Nachdem die Lösung entfärbt war, wurde abfiltriert, gut mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Der nahezu farblose Ätherrückstand bildete nach Anreiben in Kältemischung weiße Krystalle vom Schmelzp. 27—29°. Das erhaltene Produkt ist rein. Es wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 218—222° (12 mm) überging. Schwach gelbliches Öl, das in Kältemischung zu fast farblosen Krystallen erstarrte. Schmelzp. 27—29°. Aus Petroläther (20—40°) oder Methylalkohol: Schmelzpunkt 27—29°.

0,1730 g gaben 0,5868 CO_2 und 0,1180 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}$	Gef.
C	92,67	92,50
H	7,33	7,57

Drittes Isomerenpaar (V und VI).

p-Methylbenzylbenzalinden (V).

2,5 g p-Methylbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und etwa 1,4 g Benzaldehyd zugegeben. Aus der stark gelb gefärbten Lösung schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen über Nacht zu gelben Krystallen erstarrte (etwa 3,5 g). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: Schmelzp. 106 bis 107°.

0,2302 g gaben 0,7870 CO_2 und 0,1391 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{20}$	Gef.
C	93,50	93,23
H	6,49	6,70

Digitized by Google

Benzyl-p-methylbenzalinden (VI).

5 g Benzyl-inden wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali in 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und 3,5 g p-Methylbenzaldehyd zugegeben. Es trat starke Gelbfärbung ein, und danach Abscheidung eines gelben Öls, das in der Kälte zu gelben Krystallen erstarrte (etwa 6 g).

Leicht löslich in Ligroin und Benzol, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Aus letzterem dreimal umkrystallisiert: Schmelzp. 98—100°.

Mischprobe mit p-Methylbenzylbenzalinden vom Schmelzp. 106—107°: Schmelzp. 73—75°.

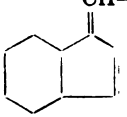
0,3094 g gaben 1,0591 CO_2 und 0,1876 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{20}$	Gef.
C	93,50	93,35
H	6,49	6,73

Umwandlungsversuche.

Beide Isomere ergaben beim Kochen mit methylalkoholischem Kali Körper, deren Schmelzpunkt bei etwa 70° lag.

Nach der Mischprobe der Isomeren: 73—75° ist wohl anzunehmen, daß eine teilweise Umwandlung stattgefunden hat, die zu einem Gleichgewicht führte.

p-Isopropylbenzalinden, 

4 g Inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt, 5 g p-Isopropylbenzaldehyd (Cuminol) zugegeben und etwa 5 Minuten weiter gekocht. Es trat zunächst starke Gelbfärbung und dann Abscheidung eines gelbbraunen Öls ein. Beim Stehen über Nacht erstarrte

Digitized by Google

dieses zu prächtigen orangegelben Krystallen (4 g Rohprodukt).

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 60—61°.

0,2479 g gaben 0,8433 CO_2 und 0,1676 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{18}$	Gef.
C	92,68	92,77
H	7,31	7,51

p-Isopropylbenzyl-inden.

2,4 g p-Isopropylbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert, wobei die orangefarbige ätherische Lösung farblos wurde. Dann wurde filtriert und sorgfältig mit Äther nachgewaschen; nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein fast farbloses Öl, das beim Anreiben mit wenig Alkohol in der Kälte zu fast farblosen Krystallen erstarrte (2,1 g). Schmelzp. 32°.

Der Körper konnte nicht in analysenreiner Form erhalten werden, da die Krystalle sehr bald verschmierten und sich wieder in ein fast farbloses Öl umwandelten. Eine einwandfreie Analyse konnte nicht erhalten werden. Es ist aber anzunehmen, daß der erhaltene Körper zum größten Teile aus p-Isopropylbenzyl-inden besteht, wie aus der Entstehungsweise und aus seinem Verhalten bei der Reduktion hervorgeht.

Viertes Isomerenpaar (VII und VIII).

p-Isopropylbenzylbenzalinden (VII).

2,1 g p-Isopropylbenzyl-inden wurden in 40 ccm Methylalkohol mit 10 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und 1 g Benzaldehyd zugegeben. Bei weiterem Kochen (etwa 10 Minuten) trat Gelbfärbung ein und danach Abscheidung eines gelben Öls, das bei längerem Stehen erstarrte (2,3 g Rohprodukt). Leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol. Nach zweimaligem

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Alkohol: gelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 105—107°.

0,2514 g gaben 0,8538 CO_2 und 0,1646 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{24}$	Gef.
C	92,86	92,62
H	7,14	7,27

Benzyl-p-isopropylbenzalinden (VIII).

5 g Benzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und 3,6 g p-Isopropylbenzaldehyd zugegeben. Bei weiterem Erhitzen (etwa 5 Minuten) trat Gelbfärbung und dann Abscheidung eines gelben Öls ein, welches beim Stehen zu gelben Krystallen erstarrte. Schmelzp. 92—94° (5,5 g Rohprodukt). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol umkrystallisiert: gelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 93—94°. Mischprobe mit p-Isopropylbenzylbenzalinden (Schmelzp. 105—107°): 76 bis 78°.

0,2681 g gaben 0,9158 CO_2 und 0,1728 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{24}$	Gef.
C	92,86	93,16
H	7,14	7,16

Umlagerungsversuch.

Etwa 1 g Benzyl-p-isopropylbenzalinden (93—94°) wurde in 30 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen gelben Öl abgegossen. Letzteres wurde in kochendem Alkohol gelöst. Nach etwa 14tägigem Stehen schieden sich aus der alkoholischen Lösung neben brauner Schmiere wenige gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 71—73° ab. Bei Vergleich der Mischprobe von Benzyl-p-isopropylbenzalinden mit p-Isopropylbenzylbenzalinden: 76—78° ist wohl anzunehmen, daß eine teilweise Umlagerung stattgefunden hat.

Digitized by Google

Fünftes Isomerenpaar.

p-Chlorbenzylbenzalinden.

2,4 g p-Chlorbenzyl-inden wurden mit 1,1 g Benzaldehyd in siedendem Methylalkohol gelöst. Zu der Lösung wurden 5 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben und noch etwa 5 Minuten weiter gekocht. Die dunkelgelb gefärbte Lösung schied beim Erkalten ein bräunliches Öl ab, das schließlich zu gelben Krystallen erstarrte. 2,8 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus letzterem umkrystallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 98—99°.

0,2339 g gaben 0,7181 CO_2 und 0,1174 H_2O.
0,1425 g „ 0,0615 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{17}Cl$	Gef.
C	84,09	83,73
H	5,17	5,61
Cl	10,82	10,69

Benzyl-p-chlorbenzalinden.

2,0 g Benzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 1,4 g p-Chlorbenzaldehyd zum Sieden erhitzt und dazu 5 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben. Die Lösung, welche noch einige Minuten weiter gekocht wurde, färbte sich tiefgelb. Beim Erkalten schied sich ein gelbbraunes Öl ab, das beim Stehen über Nacht zu einer gelben, krystallisierten Masse erstarrte. 2,8 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Methylalkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 88—89°. Mischprobe mit p-Chlorbenzylbenzalinden: 71—73°.

Benzyl-p-chlorbenzalinden wie p-Chlorbenzylbenzalinden gaben mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue, rotstichige Färbung, die bei beiden identisch war.

0,2033 g gaben 0,6342 CO_2 und 0,0975 H_2O.
0,1065 g „ 0,0462 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{17}Cl$	Gef.
C	84,00	83,74
H	5,17	5,37
Cl	10,82	10,73

Digitized by Google

Versuch zur Umlagerung von Benzyl-p-chlorbenzalinden. Benzyl-p-chlorbenzylinden.

2 g Benzyl-p-chlorbenzalinden (88—89°) wurden in 70 ccm Methylalkohol mit 100 ccm methylalkoholischem Kali 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem halb schmierigen, halb öligen Rückstand abgegossen. Dieser wurde in drei Partien mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem zweiten und dritten Auszug krystallisierten kleine Mengen einer weißen Substanz.

Der Rest des Rückstandes wurde mit Ligroin ausgezogen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 183—184° erhalten. Nicht löslich in Petroläther (20—40°), schwer in Ligroin, sehr schwer in Methylalkohol, leicht in Benzol.

Die erhaltene Substanz ist als Reduktionsprodukt des Benzyl-p-chlorbenzalindens, ein Benzyl-p-chlorbenzylinden anzusprechen. Zum Beweise wurde Benzyl-p-chlorbenzalinden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein nahezu farbloses Öl, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 181—183° bildete.

0,1608 g gaben 0,4947 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,3129 g „ 0,1372 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{19}Cl$	Gef.
C	83,51	83,90
H	5,75	5,61
Cl	10,74	10,88

Mischprobe mit dem durch Kochen mit methylalkoholischem Kali aus Benzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen weißen Körper (183—184°): 181—182°.

Die gelben Krystalle bildeten, aus Ligroin umkrystallisiert, Nadeln vom Schmelzp. 79—81°.

Digitized by Google

Analysierbare Mengen konnten hiervon nicht hergestellt werden, da beide entstehende Körper nur ganz selten unter nicht zu fixierenden Bedingungen nebeneinander so krystallisierten, daß wenige gelbe Krystalle ausgelesen werden konnten.

Versuche zur Darstellung des sechsten Isomerenpaares.

p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden.

2,5 g p-Methylbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und dann zu der Lösung 1,6 g p-Chlorbenzaldehyd gegeben. Beim Erkalten fiel ein gelbes Öl aus, das durch Anreiben mit Alkohol in der Kälte zum Krystallisieren gebracht werden konnte (etwa 3 g).

Aus Alkohol umkrystallisiert: 71—73°. Dieses Produkt erwies sich als ein Gemisch von weißen und gelben Krystallen, die aus allen Lösungsmitteln stets nebeneinander auskrystallisierten. Schließlich gelang die Trennung dadurch, daß aus einer sehr verdünnten methylalkoholischen Lösung der gelbe Körper in groben Krystallen, der weiße in feinen Nadeln herauskamen. Durch öfteres Abschlämmen mit der Mutterlauge konnten beide nun getrennt werden.

Der gelbe Körper, der in großen Krystallen vorlag, hatte den Schmelzp. 95—96° und erwies sich nach der Analyse als p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden.

0,1633 g gaben 0,5014 CO_2 und 0,0845 H_2O.
0,2570 g „ 0,1090 AgCl

	Ber. für $C_{24}H_{19}Cl$	Gef.
C	84,09	83,73
H	5,54	5,74
Cl	10,36	10,51

Der nebenher entstehende weiße Körper ist vielleicht *p-Methylbenzyl-p-chlorbenzylinden*, durch Reduktionswirkung des methylalkoholischen Kalis entstanden, wie das eben beschriebene Benzyl-p-chlorbenzyl-inden aus Benzyl-p-

Digitized by Google

chlorbenzalinden. Aus viel Methylalkohol krystallisierte der Körper in feinen weißen Nädelchen, die beim Absaugen verfilzten. Schmelzp. 181—183°. Analysierbare Mengen konnten nicht erhalten werden.

p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden und p-Chlorbenzyl-p-methylbenzyl-inden.

4,5 g p-Chlorbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und zu der Lösung 2,5 g p-Methylbenzaldehyd gegeben. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Öl ab, das schwer und nur teilweise durch Anreiben mit Alkohol zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Eisessig, schwer in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol zweimal umgelöst: 160—170° (2,3 g).

Das erhaltene Produkt war nicht einheitlich. Es wurde öfters mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem Lösungsmittel krystallisierten feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 182—184°. Diese gaben mit dem bei der Darstellung von p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen weißen Körper (p-Methylbenzyl-p-chlorbenzyl-inden) vom Schmelzp. 181—183° einen Mischschmelzp. von 182—183°.

Beide sind also identische Reduktionsprodukte, die durch Einwirkung des methylalkoholischen Kalis auf das entstehende eigentliche Kondensationsprodukt entstanden sein müssen.

Zur weiteren Identifizierung wurde *p-Chlorbenzyl-p-methylbenzylinden* auf anderem Wege dargestellt.

2 g p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden (durch öfteres Waschen und Durchreiben mit Methylalkohol gereinigtes, aber nicht krystallisiertes Produkt) wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nachdem die ätherische Lösung entfärbt war, wurde filtriert, sorgfältig mit Äther nachgewaschen und der Äther abgedampft.

Digitized by Google

Es blieb ein fast farbloser, öliger Rückstand, der beim Anreiben in der Kälte zu weißen Krystallen erstarrte. Schmelzp. 180—182°. Einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 181—183°.

Mischproben mit den aus p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden und p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen, oben erwähnten Körpern: Schmelzp. 183 bis 184°.

Der bei der Kondensation entstandene gelbe Körper konnte mit vieler Mühe in reinerer Form, aber nicht in analysierbarer Menge erhalten werden. Nach vielfacher fraktionierter Krystallisation war sein Schmelzp. 91—92°. Dieser Körper ist nicht als p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden, sondern als p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden anzusprechen.

Mischprobe mit p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden vom Schmelzp. 95—96°: Schmelzp. 90—91°. Anscheinend wandelt sich also schon bei der Kondensation der nicht reduzierte Teil, welcher vermutlich einen tieferen Schmelzpunkt hat, in sein beständigeres Isomeres zum größten Teile um.

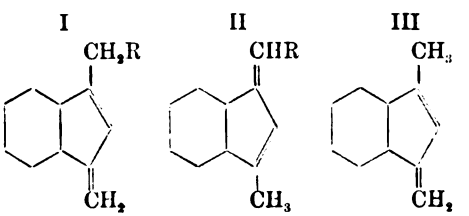
Digitized by Google

Zur Isomerie der Benzofulvene und Indene;

von *H.-M. Wüest.*

Bei der Betrachtung der acht Isomerenpaare von Benzofulvenen in den Arbeiten von Thiele und Merck[1]) wie von Walther Bernthsen[2]) lassen sich Regelmäßigkeiten in bezug auf die Beständigkeit des einen der beiden Isomeren nicht erkennen, einerseits weil sich aus der Natur der eingeführten Reste keine Schlüsse ziehen lassen, andererseits weil die Umlagerung nur in zwei Fällen *deutlich* verlief oder auch ganz ausblieb. Auch stellen die angeführten Beispiele der Umlagerung stets nur die Endzustände einer Bindungsverschiebung dar, deren einzelne Phasen möglicherweise isolierbar sein konnten. Die Wirkung der Substituenten auf den Ort der Doppelbindung und somit die Frage nach dem *beständigen Isomeren* wurde daher unter Berücksichtigung der *einzelnen Phasen der Umlagerung* an einer neuen Reihe von Benzofulvenen untersucht.

γ-Substituierte Benzofulvene (I) und die dazu isomeren ω-substituierten γ-Methylbenzofulvene (II) stellen die einfachsten Fälle der Benzofulvenisomerie dar.

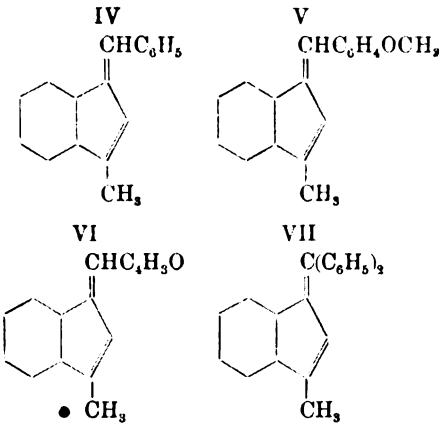


Die Darstellung des *γ-Methylbenzofulvens* (III) aus γ-Methylinden und Paraformaldehyd bot nun keine Schwierigkeiten; es wurde daher versucht, durch Kondensation anderer γ-substituierter Indene die entsprechenden Benzofulvene zu erhalten. Es gelang jedoch in keinem Fall, die γ-sub-

[1]) Diese Annalen 415, 257 (1918).
[2]) Diese Annalen 415, 274 (1918).

Digitized by Google

stituierten Benzofulvene (Typus I) zu fassen, sie lagerten sich vielmehr unter der Wirkung des zur Kondensation benutzten Alkalis in die ω-substituierten γ-Methylbenzofulvene (IV bis VII) um.



Die Indentität der erhaltenen Körper wurde durch direkten Vergleich, Schmelzpunkt und Mischprobe, sowie durch die Gleichheit der Pikrate festgestellt. Auch Farbe und Verhalten gegen Aluminiumamalgam entsprechen der oben angegebenen Konstitution. Die γ-Methylbenzofulvene IV bis VII sind sämtlich intensiv gelb und lassen sich mit Aluminiumamalgam reduzieren; die isomeren Benzofulvene vom Typus I dagegen wären nur ganz schwach gefärbt und müßten voraussichtlich gegen Aluminiumamalgam beständig sein; das γ-Methylbenzofulven (III) selbst ist nur ganz schwach gelb. Versuche, die Benzofulvene IV und VII durch tagelanges Belichten (in Quarzgefäßen) mit der Sonne und der Quecksilberlampe in die unbeständige Form (I) überzuführen, hatten keinen Erfolg.

Bei der Darstellung von γ-Methylanisal-inden (V) aus γ-Anisyl-inden und Formaldehyd ergaben sich als Nebenprodukt feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 100,5—101,5°. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier das γ-Äthylanisalinden vorliegt, dessen Entstehung sich so denken ließe,

Digitized by Google

daß der bei der Kondensation benutzte Äthylalkohol zu Acetaldehyd oxydiert wird, worauf Kondensation und Umlagerung zu γ-Äthylanisalinden erfolgen könnte. Zur Konstitutionsaufklärung, die außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag, soll gelegentlich γ-Äthylinden dargestellt und mit Anisaldehyd kondensiert werden.

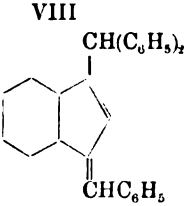
Durch alkalische Kondensation von Inden mit Paraformaldehyd läßt sich anscheinend der Stammkörper aller dieser Verbindungen, das *Benzofulven* darstellen (siehe experimentellen Teil), doch wurden eingehende Versuche darüber nicht angestellt, da inzwischen das Benzofulven von Grignard und Courtot[1]) auf anderm Wege gewonnen wurde und genau beschrieben ist.

Es wurden nunmehr systematisch die folgenden Reste in sämtlichen möglichen Kombinationen in das Benzofulven eingeführt: Phenyl, p-Methoxyphenyl, zwei Phenyle und Furyl.

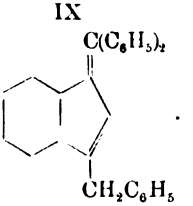
Der Fall mit Phenyl und p-Methoxyphenyl ist von Thiele und Merck[2]) bereits beschrieben worden; beide Isomere sind bekannt, der *Anisalkörper* ist der beständigere.

Durch Kondensation von γ-Benzhydryl-inden mit Benzaldehyd gelangt man zum *ω-Phenyl-γ-benzhydryl-benzofulven* (VIII), das sich durch Kochen mit Alkali ziemlich leicht in *ω, ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven* (IX) überführen läßt.

VIII



IX



Diese Kondensation unterscheidet sich von dem Beispiel von Thiele und Merck dadurch, daß auch durch

[1]) Zentralbl. **1915** (II), 406.

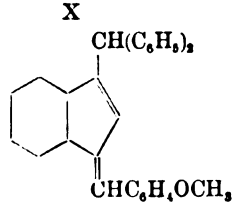
[2]) Diese Annalen **415**, 260 u. 271 (1918).

Digitized by Google

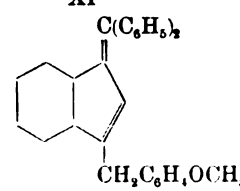
Kondensation in der Kälte bei tagelangem Stehen der Benzalkörper (VIII) entsteht und keine Umlagerung dabei eintritt. Kondensiert man jedoch in der Hitze auch nur kurze Zeit (z. B. 5 Minuten), so erhält man ein Gemenge beider Isomeren, das sich durch Kristallisation nur sehr schwer trennen läßt; bei Kondensation in Pyridinlösung tritt selbst bei ganz kurzer Kondensationszeit (1 Minute) Umlagerung in den Benzhydrylidenkörper ein, der andrerseits durch 24stündige Kondensation von γ-Benzylinden mit Benzophenon in siedend alkoholischer Lösung erhalten wurde. Die beiden Isomeren zeigen fast den gleichen Schmelzpunkt, lassen sich aber durch ihre Kristallform und Farbintensität leicht voneinander unterscheiden; die Mischprobe gibt eine starke Depression.

Thiele und Merck[1]) kondensierten Anisaldehyd mit γ-Benzhydrylinden, konnten aber über die Lage der Doppelbindungen im Kondensationsprodukt nichts aussagen, da sie das Isomere nicht darstellen konnten. Tatsächlich bildet sich auch hier durch langsame Kondensation bei Zimmertemperatur oder durch ganz rasche Kondensation in der Hitze der *Anisal*körper (X), der sich durch längeres Kochen mit Alkali in den *Anisyl*körper (XI) umlagern läßt.

X



XI

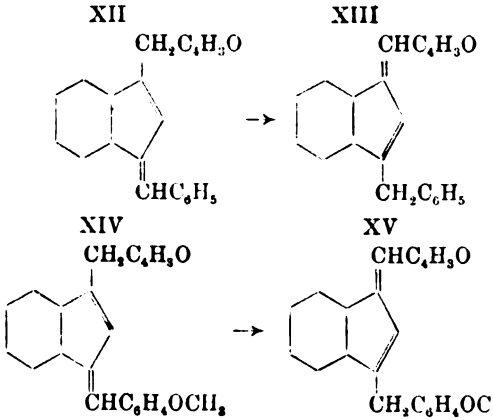


Die Darstellung der beiden folgenden Isomerenpaare mit *Furyl* und Phenyl bzw. p-Methoxyphenyl als Substituenten verursachte infolge der äußerst *leichten* Umlagerung in den stabilen Körper anfangs große Schwierigkeiten; es gelang jedoch bei passender Wahl der Konden-

[1]) Diese Annalen **415**, 261 u. 272 (1918).

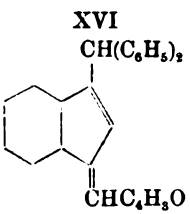
Digitized by Google

sationszeiten das *ω-Phenyl-γ-furfurylbenzofulven* (XII) und das *ω-p-Methoxyphenyl-γ-furfurylbenzofulven* (XIV) darzustellen:



beide lagern sich unter Erscheinungen, die unten noch besprochen werden sollen, in die beständigen *Furfural*körper (XIII bzw. XV) um.

Durch Kondensation von γ-Benzhydryl-inden mit Furfuraldehyd ergibt sich das *ω-Furyl-γ-benzhydrylbenzofulven*



(XVI), das auch bei mehrstündigem Kochen mit Alkali keine Umlagerung erleidet. Versuche zur Darstellung des Isomeren wurden nicht gemacht, da bei den zur Kondensation von Benzophenon mit γ-Furfuryl-inden nötigen Bedingungen (sehr lange Kondensationszeit, siedend alkalisch-alkoholische Lösung) wenig Aussicht vorhanden war, das unbeständige Isomere zu isolieren. Die äußerst kurze Kondensationszeit (wenige Sekunden) bei der Kondensation von γ-Benzhydryl-inden mit Furfuraldehyd charakterisiert indessen das erhaltene Kondensationsprodukt

Digitized by Google

genügend als *Furfural*körper (XVI), auch wenn das Isomere nicht dargestellt wurde. Der Einwand, es liege ein Isomeres eines nicht umlagerbaren Paares vor, fällt beim Vergleich mit den andern Furankörpern (XII bis XV) dahin.

Betrachtet man die oben angeführten Fälle in bezug auf die beständige Form, so erkennt man, *daß bei allen Umlagerungen die Doppelbindungen derart wandern, daß ein möglichster Ausgleich der Partialvalenzen erfolgt und damit das gesättigtere System gebildet wird.* Es entspricht dies genau den Vorstellungen, die Thiele in seiner Theorie der Partialvalenzen[1]) über die gegenseitige „Anziehung" von Doppelbindungen entwickelt hat, wenngleich die Anziehung von Doppelbindungen *durch aromatische Reste* dort nur angedeutet[2]) ist. Beispiele für eine derartige Anziehung sind zahlreich bekannt; so geht unter der Wirkung von Alkali Eugenol in Isoeugenol über, die ähnlich gebauten Körper Safrol, Estragol und Apiol verhalten sich analog; Δ^2-Phenylbuten gibt Δ^1-Phenylbuten[3]), Δ^2-1-Phenyl-3-methylbuten geht in Δ^1-1-Phenyl-3-methylbuten[4]) über, Δ^2-Dihydronaphthalin lagert sich zu Δ^1-Dihydronaphthalin[5]) um, Δ^2-Dihydrocinnamylidenfluoren zu Δ^1-Dihydrocinnamylidenfluoren[6]).

In den Fällen IV bis VII erfolgt die Bildung der gesättigteren Form derart leicht, daß die ungesättigtere Form nicht isoliert werden konnte. Bei den folgenden sechs Isomerenpaaren ist durch das Vorhandensein *zweier* aromatischer Reste in *beiden* Formen ein teilweiser Ausgleich der Partialvalenzen gegeben, die Umlagerung er-

---

[1]) Diese Annalen **306**, 119ff. (1899).

[2]) Diese Annalen **306**, 126 Fußnote (1899).

[3]) Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2311 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2315 (1904). Vgl. Straus, diese Annalen **342**, 215 (1905), Fußnote, bezüglich des Übergangs von Δ^2-1,4-Diphenylbuten in Δ^1-1,4-Diphenylbuten.

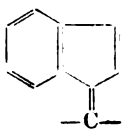
[5]) Straus und Lemmel, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 232 (1913).

[6]) Thiele und Henle, diese Annalen **347**, 310 (1906).

Digitized by Google

folgt schwerer und führt zu demjenigen Körper, bei dem sich die exocyclische Doppelbindung in Konjugation zu dem *stärker ungesättigten* Rest befindet.

Gleichzeitig ist das beständigere Isomere auch das stärker gefärbte: durch Verschiebung der Doppelbindung kommt der Chromophor in Konjugierung mit den farb-



vertiefenden Gruppen (Phenyl, Furyl usf.). Die intensivere Färbung der Körper vom Typus II gegenüber denen vom Typus I wurde bereits oben besprochen; besonders auffällig tritt der Unterschied in der Farbe bei den folgenden Isomeren auf: ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven ist tief goldgelb, ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven nur schwach gelb; Anisalfurfuryl-inden ist schwächer gelb als Anisylfurfuralinden. Im übrigen stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit den Erfahrungen über Farbvertiefung durch Eintritt von Substituenten überein: am stärksten wirkt Furyl, stärker als Phenyl, p-Methoxyphenyl oder zwei Phenyle; zwei Phenyle wirken stärker als eines und stärker als p-Methoxyphenyl, das seinerseits wieder dem Phenyl überlegen ist; der Sättigungsgrad der Reste nimmt also in Reihenfolge

$-C_6H_5$	Phenyl
$-C_6H_4OCH_3$	p-Methoxyphenyl
$<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$	zwei Phenyle
$-C_4H_3O$	Furyl

ab.

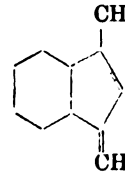
Auf Grund dieser Ergebnisse wurde nun auch der zweite Fall untersucht, den Thiele und Merck[1]) unaufgeklärt gelassen hatten. Es zeigte sich, daß man auch bei äußerst kurzer Kondensationszeit aus Methylphenylindenylmethan und Anisaldehyl den gleichen Körper

[1]) Diese Annalen **415**, 261 u. 272 (1918).

Digitized by Google

erhält wie bei langsamer Kondensation; Kochen mit Alkali veränderte ihn nicht. Es liegt also der *Anisal*körper (XVII) vor: das Radikal $-CH(CH_3)C_6H_5$ verhält

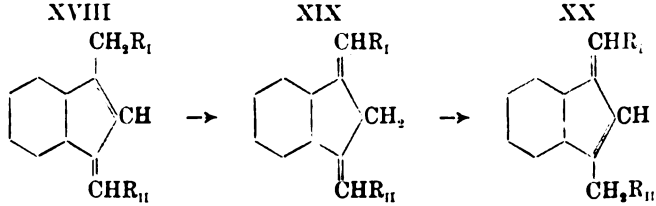
XVII



sich hier genau wie Benzyl.

Der Fall des nicht umlagerbaren Isomerenpaares, den Thiele und Merck[1]) anführen, ist kein vereinzelter; γ-arylierte Benzofulvene mit *zwei* aliphatischen Resten in ω-Stellung lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen ganz allgemein *nicht* umlagern. Sowohl *ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven* als auch *ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydrylbenzofulven* werden von Alkali nicht verändert, während nach den obigen Erfahrungen ihre Isomeren *ω,ω-Diphenyl-γ-isopropylbenzofulven* und *ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven* ohnehin die beständigen Formen darstellen. Das in bezug auf Farbe und Verhalten gegen Aluminiumamalgam eingangs Gesagte tritt hier besonders deutlich hervor.

Alle angeführten Umlagerungen stellen die Endzustände einer Bindungsverschiebung von XVIII nach XX dar.



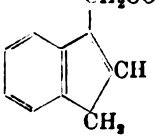
Diese Bindungsverschiebung konnte über die Zwischenstufe XIX führen. Daß ein solches Zwischenprodukt isolierbar sein würde, war nach den Beobachtungen von

[1]) Diese Annalen **415**, 261 (1918).

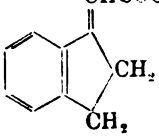
Digitized by Google

Thiele und Rüdiger nicht[1]) wahrscheinlich; die β,γ-ungesättigte Indenessigsäure (XXI) lagert sich *nicht* in die α,β-ungesättigte Säure XXII um, was auf einen gewissen Widerstand schließen läßt, die Doppelbindung aus dem Fünfring herauszulassen.

XXI

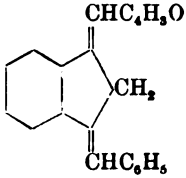


XXII

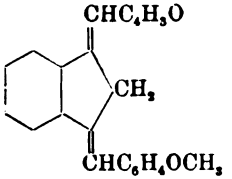


Trotzdem wurden Versuche nach dieser Richtung hin unternommen, wobei es in zwei Fällen tatsächlich gelang, das dritte Isomere zu fassen. *Furfurylbenzalinden* (XII) und *Furfuryl-anisal-inden* (XIV) gehen bei gelinder Behandlung mit Alkali leicht in *α-Furfural-γ-benzalindan* (XXIII) bzw. *α-Furfural-γ-anisal-indan* (XXIV) über.

XXIII



XXIV

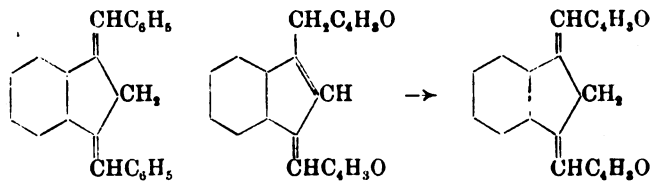


Diese doppelt ungesättigten Indankörper sind ganz schwach gelb gefärbt, bedeutend schwerer löslich als die isomeren Benzofulvene, zeigen in Lösung intensiv blaue Fluorescenz, lassen sich mit Aluminiumamalgam nicht reduzieren und gehen bei weiterer Behandlung mit Alkali in die gelben ω-Furylbenzofulvene (XIII bzw. XV) über. Das isomere farblose Benzylbenzalinden unaufgeklärter Konstitution von Thiele und Bühner[2]) dürfte höchst wahrscheinlich auch ein solcher Indankörper, nämlich α,γ-Dibenzalindan (XXV) sein, worauf bereits Merck[3]) in seiner Dissertation hingewiesen hat.

[1]) Diese Annalen **347**, 276 (1906).
[2]) Diese Annalen **347**, 252 (1906).
[3]) Inaug.-Diss. Straßburg 1912, S. 15.

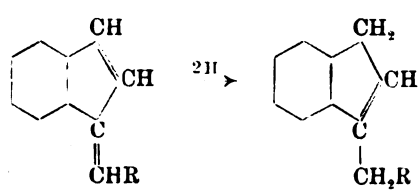
Digitized by Google

XXV XXVI XXVII



Werden in bekannter Weise in das Benzofulven *zwei* Furylreste eingeführt, so ist die *Indan*form sogar die alkali-beständige, da ja eine weitere Umlagerung wieder zum Ausgangsprodukt führen müßte. *α,γ-Difurfuralindan* (XXVII) wurde sowohl durch Umlagerung von Furfural-furfurylinden (XXVI) als auch durch Reduktion und Wasserabspaltung aus Furfural-γ-oxyfurfuryl-inden erhalten.

Nachdem die umlagernde Wirkung des Alkalis bei den Benzofulvenen erkannt worden war, lag es nahe, auch die Oszillationstheorie[1]) bei den *Indenen* einer näheren Prüfung zu unterziehen. Bei der Reduktion der Benzofulvene war zu erwarten, daß die Aufnahme des Wasserstoffs in 1,4-Stellung erfolgte und zu den γ-Verbindungen führte:



Tatsächlich zeigen die Reduktionsprodukte Kondensationsfähigkeit, reagieren also als γ-Verbindung. Daß nicht etwa erst das bei der Kondensation benützte Alkali die kondensationsfähige Form hervorbringt, ergibt sich daraus, daß die in neutraler Lösung erhaltenen Reduktionsprodukte der Benzofulvene nicht von Alkali ver-

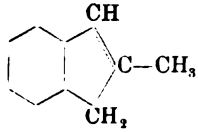
[1]) Thiele und Bühner, diese Annalen 347, 256 (1906).

Digitized by Google

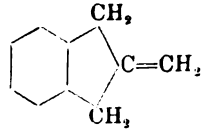
ändert werden, wie der direkte Versuch zeigt.[1]) Es ist also kein Grund vorhanden, die Reduktionsprodukte nicht eindeutig als γ-substituierte Indene anzusehen. Daß die durch direkte Alkylierung in Gegenwart von Alkali erhaltenen Produkte (Methyl- und Benzylinden) mit den entsprechenden γ-substituierten Indenen identisch sind, läßt sich durch die umlagernde Wirkung des Alkalis zwanglos erklären; eine Doppelnatur als α,γ-Verbindungen anzunehmen, war um so weniger nötig, als die Verbindungen niemals in der α-Form reagierten.

Die Kondensationsfähigkeit (in Gegenwart von Alkali) *allein* wäre natürlich kein Beweis für die γ-Stellung der Substituenten, *zwingend wird der Beweis erst durch die Beständigkeitder in neutraler Lösung erhaltenen Reduktionsprodukte gegen Alkali.* So hat Orechoff[2]) auf Grund der Kondensationsfähigkeit sein Diphenylinden fälschlicherweise als β,γ-Diphenylinden formuliert, während es, wie Ruggli[3]) gezeigt hat, tatsächlich α,β-Diphenylinden ist, das durch Alkali in die kondensationsfähige β,γ-Form umgelagert wird. Ein ähnlicher Trugschluß kann bei J. von Brauns β-Methylinden[4]) (XXVIII) nicht vorliegen, das ebenfalls in alkalischer Lösung kondensiert wurde. Hier ist die Möglichkeit der Formulierung XXIX gegeben; da jedoch die Darstellung durch Destillation eines quartären Ammoniumhydroxyds erfolgt,

XXVIII



XXIX



[1]) Die Umlagerung von γ-Anisylinden [diese Annalen **415**, 262 (1918)] (die übrigens viel schwerer eintritt als die Kondensation mit Aldehyden) kann nicht als Gegenbeweis herangezogen werden, da sie ja zu einer *nicht* kondensationsfähigen Form führt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 89 (1914).

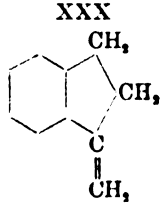
[3]) Diese Annalen **414**, 125 (1917).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 2652 (1916).

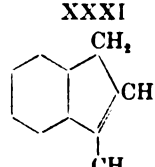
Digitized by Google

wobei Trimethylamin frei wird, so lagert sich unter der Wirkung dieser Base die möglicherweise intermediär entstehende Verbindung XXIX in β-Methylinden um, genau in der Weise, wie aus Piperidin α-Methylbutadien und nicht Divinylmethan[1]) entsteht. Vielleicht beruhen die Mißerfolge, die v. Braun bei der Wasserabspaltung aus β-Oxy-β-methylindan mit sauren Mitteln (Essigsäureanhydrid, Kaliumbisulfat) hatte, auf dem Ausbleiben dieser Umlagerung in Gegenwart saurer Agenzien. Einer Nachprüfung dagegen scheint die Angabe zu bedürfen, die J. v. Braun[2]) über die Bildung von Methylinden aus α-Hydrindylidenessigester [Ester der Säure XXII] (durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure, Kohlendioxydabspaltung und Verschiebung der Doppelbindung) macht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man hier β,γ-Dihydrobenzofulven[3]) (XXX) erhält, das sich erst mit Alkali zu γ-Methylinden (XXXI) umlagert. Leider giebt v. Braun keine Konstanten seines Methylindens an, so daß ein Vergleich mit Courtots β,γ-Dihydrobenzofulven nicht möglich ist.

XXX



XXXI



Sämtliche in den Arbeiten von Thiele und Bühner[4]), Thiele und Merck[5]), sowie von Walther Bernthsen[6]) angegebenen einfach substituierten Indene sind demnach γ-Verbindungen; auch das von Weißgerber[7]) aus Inden-

[1]) Diese Annalen **319**, 228 (1901); vgl. Willstätter, diese Annalen **317**, 214 (1901) und Harries, diese Annalen **410**, 17 und 59 (1915).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 58 (1917).

[3]) Courtot, Ann. chim. [9] **5**, 58 (1916); Zentralbl. **1916**, II, 907.

[4]) Diese Annalen **347**, 249 (1906). [5]) und [6]) a. a. O.

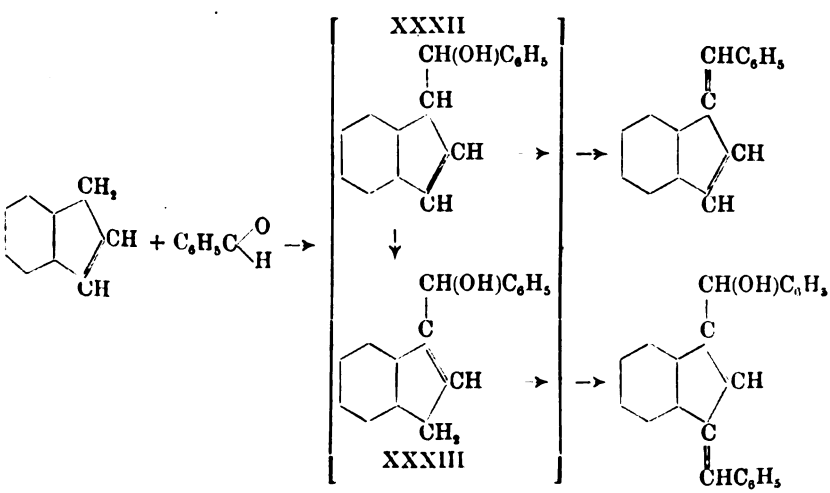
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1437 und 2216 (1911).

Digitized by Google

natrium und Benzylchlorid dargestellte Benzylinden wird nicht in der α-Form gefaßt, sondern lagert sich unter der Wirkung des bei der Darstellung freiwerdenden Alkalis zu γ-Benzylinden um.

Die von Thiele und Bühner[1]) zur Stütze ihrer Oscillationstheorie angeführten Tatsachen lassen sich ebensogut durch *Umlagerung* der Doppelbindung erklären, besonders deshalb, weil Thiele und Bühner bereits den Begriff der Oszillation *zeitlich* auffassen, so daß gegenüber dem der Umlagerung kein wesentlicher Unterschied besteht.

Bei der alkalischen Kondensation von Inden mit Aldehyden entstehen nebeneinander die Kondensationsprodukte mit einem und mit 2 Molekülen Aldehyd. So erhält man aus Inden und Benzaldehyd Benzalinden und Benzal-γ-oxybenzyl-inden und zwar ersteres um so reichlicher, je energischer man kondensiert. Eine nachträgliche *Anlagerung* eines zweiten Moleküls Aldehyd an Benzalinden ist, wie schon früher experimentell bewiesen wurde, ausgeschlossen. Thiele und Bühner formulieren:



[1]) Diese Annalen 347, 258 (1906).

Digitized by Google

Das Anlagerungsprodukt (XXXII) kann zwei Reaktionen durchmachen: Umlagerung und Wasserabspaltung. Von der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen wird das Endergebnis abhängen, da sie zwangsläufig miteinander verbunden sind. Bei konzentriertem Alkali in der Hitze ist die Wasserabspaltung die schnellere Reaktion, man erhält wesentlich Benzalinden. Bei verdünntem Alkali und gewöhnlicher Temperatur tritt die Wasserabspaltung nur langsam ein, so daß die Umlagerung und Reaktion eines zweiten Moleküls Aldehyd mit der neugebildeten Methylengruppe stattfinden kann. Das stimmt im wesentlichen mit Thiele und Bühner überein, nur daß diese Oscillation annahmen, während es sich um gewöhnliche Umlagerung handelt. Besonders schön lassen sich diese Verhältnisse bei der Kondensation mit Furfurol zeigen, wo man je nach den Reaktionsbedingungen fast ausschließlich das eine oder das andere Kondensationsprodukt erhält (siehe experimentellen Teil). Ganz analog gestaltet sich die Kondensation mit anderen Aldehyden und mit Ketonen. Leicht kondensierende Carbonylverbindungen entfernen die kondensationsfähige Form (XXXIII) in dem Maße, als sie gebildet wird, so daß dieser Reaktion gegenüber die erste Wasserabspaltung zurücktritt; so erhält man mit p-Nitrobenzaldehyd[1]) ausschließlich Bikondensationsprodukt, mit Anisaldehyd[2]) und Aceton[3]) selbst bei der Kondensation in der Hitze neben Mono- auch Biprodukt; schwerer reagierende Ketone wie Acetophenon und Benzophenon geben überhaupt nur Monoprodukte.[4]) Daß man bei dem leicht reagierenden Oxalester stets nur *ein* Kondensationsprodukt gefaßt hat[5]), dürfte seinen Grund darin haben, daß hier keine Wasserabspaltung, sondern eine Enolisierung erfolgt, die wesent-

[1]) Thiele und Bühner, diese Annalen **347**, 272 (1906).
[2]) Diese Annalen **347**, 268 (1906).
[3]) Diese Annalen **415**, 251 (1918).
[4]) Diese Annalen **415**, 258 (1918).
[5]) Diese Annalen **347**, 275 (1906).

Digitized by Google

lich rascher als die Umlagerung der Indendoppelbindung verläuft und dadurch die Bildung einer zweiten Methylengruppe unmöglich macht. Es ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, daß es unter geeigneten Reaktionsbedingungen gelingt, auch Kondensationsprodukte aus 1 Mol. Inden mit 2 Mol. Ester darzustellen.

Die Bildung von α,γ-Dibenzylinden bei der Benzylierung von Inden[1]) nach der Methode von J. U. Nef findet ihre Erklärung durch die Umlagerung des primär gebildeten α-Benzylindens zu γ-Benzylinden und darauffolgende Benzylierung in α-Stellung.

Zur Entscheidung zwischen Oszillation und Umlagerung beabsichtigten Thiele und Bühner[2]) durch Reduktion der γ,ω-substituierten Isomerenpaare von Benzofulvenen die entsprechenden α,γ-substituierten Indene darzustellen; ergaben sich bei der Reduktion eines Isomerenpaares von Benzofulvenen *zwei verschiedene Körper*, so sollte Umlagerung vorliegen, ergab sich aber nur *ein einziges Reduktionsprodukt*, so sollte Oszillation der Doppelbindung angenommen werden. Diese Überlegung gelangte jedoch nicht zur Durchführung, weil damals bereits die Darstellung der Benzofulvene nur zu *einem Körper* führte. Nachdem aber nunmehr eine Reihe von Isomeren Benzofulvenen dargestellt worden war, konnte auch ihre Reduktion durchgeführt werden. Der einzige Versuch, der in dieser Richtung gemacht worden war, konnte infolge der Reduktion in Gegenwart von *Alkali* nichts aussagen: Thiele und Merck[3]) reduzierten ω,ω-Dimethyl-γ-anisylbenzofulven mit Natrium und Alkohol und erhielten so den *gleichen* Körper wie bei der neutralen Reduktion von ω-p-Methoxyphenyl-γ-isopropylbenzofulven.

Der Ausführung der Reduktion standen indes einige Schwierigkeiten im Wege. Alkalische Reduktionsmittel durften wegen der Gefahr der Umlagerung nicht ver-

[1]) Diese Annalen **347**, 263 (1906).
[2]) Diese Annalen **347**, 255 (1906).
[3]) Diese Annalen **415**, 260 u. 270 (1918).

Digitized by Google

wendet werden, saure Reduktionsmittel (Eisessig–Zink, Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure) griffen nicht an. Es blieben nur noch die Benzofulvene mit aromatischen Resten in ω-Stellung übrig, die sich mit Aluminiumamalgam reduzieren lassen. Benzylanisalinden gab bei der neutralen Reduktion ein mit überhitztem Wasserdampf nicht flüchtiges Öl, das im Vakuum (25 mm) bei etwa 295° überging und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte; auf die weitere Bearbeitung dieses Beispiels wurde verzichtet.

Dagegen führte die Reduktion der beiden Isomeren ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (VIII) und ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven (IX) zu zwei wohldefinierten Körpern. Trotzdem ließ sich hier keine Entscheidung über die Lage der Doppelbindungen treffen, da überraschenderweise bei der Reduktion der gänzlich einheitlichen Benzofulvene *Gemische zweier Reduktionsprodukte* entstehen. Im vorliegenden Fall erhält man *aus beiden Isomeren ein Gemisch* von harten, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 130—131° und feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 137—138°, die Mischprobe gibt eine Depression auf 113—115°. Diese Erscheinung wiederholt sich beim ω,ω-Diphenyl-γ-isopropylbenzofulven und beim ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven; im letzteren Falle wurde auch die Beständigkeit der isomeren Reduktionsprodukte gegen Alkali untersucht, wobei sich das höher schmelzende in das niedriger schmelzende umlagern ließ; das letztere wurde auch durch alkalische Reduktion von ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydrylbenzofulven erhalten.

Da jedoch inzwischen[1]) die Frage der α,γ-Isomerie der Indene durch die umfassenden Arbeiten von Courtot[2]) auf wesentlich einfacherem Wege gelöst worden ist, in-

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde Juni 1915 begonnen, erlitt aber durch meine Einberufung zum schweizerischen Heeresdienst eine längere Unterbrechung.

[2]) Zentralbl. **1915**, II, 407; **1916**. I, 56, 1241; II, 907. Ann. chim. (9) **4**, 157—224; (9) **5**, 52—108.

Digitized by Google

dem es Courtot gelang, die einfachen α-substituierten Indene darzustellen und sie in die γ-Formen umzulagern, wurden Versuche, die Lage der Doppelbindung in diesen zweifach alkylierten Indenen festzustellen, nicht unternommen.

Versuche, die Benzofulvene mit Platin und Wasserstoff zu Indenen zu reduzieren, führten unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff zu den entsprechenden Indanen; es wurden α-Isopropyl-γ-benzhydrylindan und α-Isobutyl-γ-benzhydrylindan auf diesem Wege dargestellt.

Die Reduktion der Benzofulvene mit Aluminiumamalgam gelang, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, bei Verwendung von Aluminiumblech von 0,05 mm Stärke[1]), in den meisten Fällen äußerst leicht, unter Aufwand einer recht geringen Menge von Aluminium.

Die Aktivierung geschah in der von Merck[2]) angegebenen Weise durch Anätzen mit Natronlauge, Waschen, Amalgamieren mit 1%iger Sublimatlösung (20 Sekunden lang) und nochmaliges Waschen. Auf diese Weise wurden z. B. 20 g Diphenylbenzofulven mit 4 g Aluminium im Verlauf von 5 Stunden völlig entfärbt, während beispielsweise Courtot[3]) zur Reduktion von 3 g Anisalinden 20 g Aluminium und 12 Stunden benötigt.

Diese günstigen Erfolge veranlaßten die versuchsweise Anwendung dieses Reduktionsmittels auf das *Carotin*, das ja bekanntlich gewisse Ähnlichkeiten mit den Fulvenen zeigt (Sauerstoffempfindlichkeit, Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure) und dessen Reduktion bis jetzt unüberwindlichen Schwierigkeiten[4]) begegnet ist. Ein orientierender Versuch zeigte, daß eine carotinhaltige Ätherlösung in wenigen Stunden von Aluminium-

[1]) Vgl. diese Annalen **415**, 265 Fußnote (1918).

[2]) Diss. S. 34.

[3]) Ann. chim. (9) **5**, 78 (1916).

[4]) Vgl. H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins, Diss. Zürich 1909. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2850 (1914).

Digitized by Google

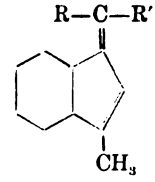
amalgam entfärbt wird, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, auf diesem Wege die Reduktion dieses farbigen Kohlenwasserstoffs erfolgreich durchzuführen.

Inwieweit die bei der vorliegenden Betrachtung der Benzofulvene und Indene gewonnenen Erfahrungen sich auf die Fulvene und substituierten Cyclopentadiene übertragen lassen, müssen neue Versuche zeigen; jedenfalls hat die Vermutung, daß die Doppelbindungen im Cyclopentadien keinen festen Ort besitzen[1]), sehr an Wahrscheinlichkeit verloren.

Herrn Prof. Dr. J. Thiele sage ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank; ebenso bin ich Herrn Dr. Weißgerber-Duisburg-Meiderich, für die freundliche Überlassung von γ-Benzyl-inden sehr zu Dank verpflichtet.

I. Benzofulvene.

γ-Methylbenzofulvene (III—VII).



γ-Methylbenzofulven (III).

5 g γ-Methylinden[2]), 3 g Paraformaldelyd, 20 ccm absoluter Alkohol und 15 ccm methylalkoholisches Kali (28%) werden 12 Minuten gekocht, worauf der Hauptteil des Alkohols wegdestilliert wird. Dabei geht schon reichlich γ-Methylbenzofulven mit über, das aus dem alkoholischen Destillat durch Eintragen fester Pikrinsäure, Erwärmen bis zur Lösung und Abkühlen gefällt wird. Der Destillationsrückstand wird mit Dampf destilliert; nach 400 ccm Destillat wird unterbrochen, das schwach gelbe Öl in Äther aufgenommen und mit Chlor-

---

[1]) Thiele und Balhorn, diese Annalen **348**, 3 (1906).

[2]) Diese Annalen **247**, 159 (1888).

Digitized by Google

calcium getrocknet; der Ätherrückstand (4 g) gibt bei der Vakuumdestillation wenige Tropfen Vorlauf, dann geht fast die ganze Menge bei 11 mm und 102—104° über. Im Kolben bleibt nur noch wenig gelbes Öl, das zu sprödem Harz erstarrt.

γ-Methylbenzofulven ist ein schwach gelbes Öl von intensivem Geruch, das sich unmittelbar nach seiner Darstellung völlig klar in Alkohol löst. Es zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Benzofulven von Grignard und Courtot[1]), verharzt mit konz. Schwefelsäure und färbt dieselbe im Vakuumexsiccator rotbraun an; die gleiche Färbung ruft eine sehr verdünnte alkoholische Lösung mit konz. Schwefelsäure hervor. Die Polymerisation erfolgt langsamer als beim Benzofulven; während sie dort bereits nach 2 Stunden zu einer glasharten Masse führt, erfordert die Polymerisation hier einige Tage; die Flüssigkeit wird dickflüssig und schließlich fest. Auch nur kurze Zeit gestandene Präparate zeigen mit Alkohol weiße amorphe Ausflockung. Aus der Luft zieht Methylbenzofulven rapid Sauerstoff an; trotz raschester Abwägung im Platinschiffchen wurde deshalb zu wenig Kohlenstoff gefunden.

0,1143 g gaben 0,3824 CO_2 und 0,0745 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}$	Gef.
C	92,91	91,27
H	7,09	7,29

Pikrat. Durch Auflösen des frisch destillierten Kohlenwasserstoffs in heißer 5prozentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung und Erkaltenlassen erhält man das Pikrat in Form feiner tiefgelber Nadeln, die nach einmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol bei 125,5—126,5° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmelzen. — In Form seines Pikrats läßt sich der Kohlenwasserstoff unverändert aufbewahren und durch Behandeln mit Ammoniak wieder zurückgewinnen.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

ω-Phenyl-γ-methylbenzofulven (*Methylbenzalinden*) (IV).

10,3 g γ-Benzylinden[1]) und 3 g Paraformaldehyd werden in 180 ccm absolutem Alkohol mit 50 ccm 28prozentigem alkoholischen Kali eine Stunde gekocht; nach dem Abdestillieren von 80 ccm Alkohol gießt man in Wasser, wobei sich ein rotgelbes Öl ausscheidet, das in absolutem Alkohol gelöst wurde. Beim Reiben mit dem Glasstab fällt aus der erkalteten Lösung ein schöner gelber Niederschlag aus; Schmelzp. 43—44°. Ausbeute: 6,8 g ω-Phenyl-γ-methylbenzofulven. Mischprobe mit γ-Methylbenzalinden[2]) (vom Schmelzp. 44—44,5°): 43—44°.

Pikrat. Durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in heißer alkoholischer Pikrinsäurelösung und Erkaltenlassen erhält man hellrote Nadeln vom Schmelzp. 90—91°. Auch die Mischprobe der Pikrate ergab keine Depression. Während sich der Kohlenwasserstoff bei längerem Aufbewahren (8 Monate) teilweise zersetzt, ist das Pikrat haltbar.

ω, p-Methoxyphenyl-γ-methylbenzofulven (V)
(*γ-Methylanisalinden*).

4,7 g γ-Anisylinden[3]), 0,5 g Paraformaldehyd, 50 ccm absoluter Alkohol und 30 ccm 28prozentiges methylalkoholisches Kali wurden 17 Minuten gekocht. Beim Abkühlen schieden sich 2,3 g feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 95—98° aus. Das Produkt ist indessen nicht einheitlich; durch langsame Krystallisation aus Alkohol erhält man nebeneinander Nadeln und Blättchen, die sich durch Auslesen mit der Pinzette trennen lassen. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen die *gelben Nadeln* bei 100,5—101,5°. Die *Blättchen* zeigen den Schmelzp. 103—109°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren 112—114°.

Die alkalische Mutterlauge wurde $^3/_4$ Stunden weiter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1437 (1911).
[2]) Diese Annalen **347**, 265 (1906).
[3]) Diese Annalen **347**, 269 (1906).

Digitized by Google

gekocht, worauf sich beim Abkühlen nochmals 1,2 g glänzende goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 112—114° ausschieden; sowohl dies Produkt als auch die Blättchen des ersten Niederschlags stellen *ω-p-Methoxyphenyl-γ-methylbenzofulven* [γ-Methylanisalinden] dar: Mischprobe mit γ-Methylanisalinden[1]) (v. Schmelzp. 113—114°) 112—114°. Auch die Bildung des gleichen beständigen Pikrats erweist die Identität der erhaltenen Produkte: Schmelzp. 97—99°, rote Nadeln.

Die *gelben Nadeln* dagegen bilden nur ein äußerst labiles Pikrat, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol den Kohlenwasserstoff zurückbildet; die Mischprobe der Nadeln und Blättchen zeigt eine Depression auf 95—97°. Die Nadeln sind etwas weniger intensiv gelb als die Blättchen und zeigen einen deutlichen Stich nach Grüngelb. Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist die gleiche; beide Körper geben eine beständige prächtige Dunkelblaufärbung. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der gelben Nadeln stimmen ungefähr auf γ-Äthylanisalinden, $C_{19}H_{18}O$.

0,1356 g gaben 0,4288 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1500 g „ in 13,93 g Benzol 0,239° Depression.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O$	Gef.
C	87,02	86,24
H	6,87	6,98
M	262	225

Umlagerungsversuche. 0,1 g gelbe Nadeln (Schmelzp. 100,5°) wurden mit 10 ccm Alkohol und 10 ccm methylalkoholischem Kali (28%) 8 Stunden gekocht. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln vom Schmelzp. 99,5 bis 101° aus, die bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine Depression gaben. Methylanisalinden bleibt, in gleicher Weise behandelt, ebenfalls unverändert.

ω-Furyl-γ-methylbenzofulven (VI).

5,2 g Methylinden und 3,9 g frisch destilliertes Furfurol werden mit 40 ccm Methylalkohol und 5 ccm methyl-

[1]) Diese Annalen **347**, 266 (1906)

Digitized by Google

alkoholischem Kali versetzt und sich selbst überlassen: nach 42 Stunden wird unverändertes Ausgangsmaterial mit Wasserdampf weggeblasen und das im Kolben zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand erstarrt beim Anreiben mit Alkohol; nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 6,3 g dunkelgelbe Nadeln, bei langsamem Verdunsten aus Alkohol lange, derbe Spieße. Schmelzp. 77—77,5°. Mit konz. Schwefelsäure braungelbe Färbung, die in schmutziges Braun übergeht.

0.1592 g gaben 0,5044 CO_2 und 0,0850 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O$	Gef.
C	86,50	86,41
H	5,82	5,97

Pikrat. Tief dunkelrote Nadeln, die sich in Alkohol sehr leicht lösen und sich unverändert daraus abscheiden. Schmelzp. 97—98°.

Darstellung aus γ-Furfuryl-inden[1]): eine kleine Probe γ-Furfurylinden wurde mit Paraformaldehyd und methylalkoholischem Kali in wenig absolutem Alkohol gelöst, einige Sekunden gekocht und rasch abgekühlt. Es schieden sich tiefgelbe Nadeln ab, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als ω-Furyl-γ-methylbenzofulven erkannt wurden.

ω,ω-Diphenyl-γ-methylbenzofulven (VII).

13 g Methylinden (1 Mol.) und 27 g Benzophenon (1½ Mol.) werden mit einer Lösung von 5 g Kalium in 100 ccm absolutem Alkohol 17 Stunden gekocht, daraufhin wurde der Alkohol mit Dampf weggeblasen und das zurückbleibende rote Öl in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wird mit trocknem Chlorcalcium versetzt und bei einer Badtemperatur von 130—135° mit Dampf destilliert, wobei ein gelbes Öl (unverändertes Methylinden und Benzhydrol) übergeht. Nach 2,5 Liter Destillat wird unterbrochen; im Kolben bleibt eine feste rote Masse,

[1]) Seite 319.

Digitized by Google

die bei der Krystallisation aus Alkohol 9,5 g feine gelbe Nadeln oder derbe Krystallbüschel gibt. Schmelzp. 120 bis 121°. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Kohlenwasserstoff im ersten Augenblick blau, die Farbe schlägt sofort in Violett um, dunkelt stark nach und geht im Verlauf von 1—2 Minuten in ein helles Gelbbraun über, das sich nicht mehr ändert.

0,1712 g gaben 0,5875 CO_2 und 0,0942 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{16}$	Gef.
C	93,83	93,60
H	6,17	6,16

Pikrat. Hellrote Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei etwa 140° ihren Glanz verlieren und bei 149—151° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol enthalten sie etwas mehr als 1 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff.

0,1662 g gaben 12,3 ccm N_2 von 17° und 745 mm.

	Ber. für $C_{28}H_{16}.C_6H_3O_7N$	Gef.
N	8,03	8,54

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus Benzhydryl-inden und Formaldehyd wurden 4 g γ-Benzhydryl-inden[1]) und 1 g Paraformaldehyd in 70 ccm abs. Alkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28%) 1 Stunde gekocht. In Wasser gegossen, scheidet sich eine gelbe Schmiere ab, die nach der Krystallisation aus Methyläthylketon und Alkohol schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 119—121° ergab. Mischprobe, Schmelzpunkt und Mischprobe der Pikrate sowie Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure zeigten die Identität mit ω,ω-Diphenyl-γ-methylbenzofulven.

α-Methyl-γ-benzhydryl-inden.

Die Reduktion von ω,ω-Diphenyl-γ-methylbenzofulven mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther geht sehr langsam vor sich und führt auch nicht zu völliger Ent-

[1]) Diese Annalen 415, 267 (1918).

Digitized by Google

färbung. Die Aufarbeitung der Ätherlösung ergab feine weiße Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 162,5—163,5°, die mit konz. Schwefelsäure eine weingelbe Färbung geben.

0,1681 g gaben 0,5727 CO_2 und 0,0990 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{20}$	Gef.
C	93,19	92,92
H	6,81	6,59

Hier entsteht also ein einheitliches Reduktionsprodukt.

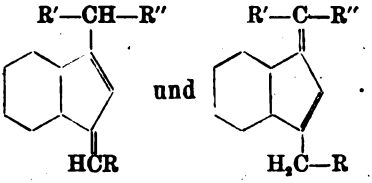
Inden und Paraformaldehyd.

In einem kleinen Destillierkolben mit niedrigem Ansatz wurden 6 g feingepulverter Paraformaldehyd unter Darüberleiten von trocknem Wasserstoff durch Erhitzen vergast und in einen Kolben eingeleitet, in dem sich eine Äthylatlösung (7 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol) befand, der 23 g Inden zugesetzt worden waren. Die Vergasung des Aldehyds war in 12 Minuten beendet, die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg dabei auf 55°; das Gemisch wurde in viel Wasser gegossen, die gelbe Emulsion nach dem Ansäuern rasch ausgeäthert, der Atherauszug mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; der Ätherrückstand, ein gelbes Öl, wurde im Vakuum destilliert, wobei das Thermometer rasch auf 85° stieg und zwischen 85 und 96° (20 mm) ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl (12 g) überging. Der Rest blieb im Kolben als dunkelbraunes Harz zurück. Im Verlauf von einigen Tagen war das gelbe Öl zu einer zähen Masse polymerisiert. Der Vergleich der Siedepunkte von Inden (Sdp. 83—84° bei 20 mm) und Benzofulven[1]) (Sdp. 95—97° bei 17 mm) mit dem Siedepunkt des erhaltenen Öls zeigt, daß es bereits wesentliche Mengen an Benzofulven enthielt.

[1]) Zentralbl. 1916, (I) 1241.

Digitized by Google

Umlagerbare Paare.



Phenylderivate.

ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (VIII).

Die Darstellung von ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (Benzalbenzhydryl-inden) kann durch Kondensation bei Zimmertemperatur oder in der Hitze erfolgen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Umlagerung in das Isomere auch bei tagelangem Stehen mit Alkali nicht erfolgt, so daß man den Körper durch einfaches Stehenlassen von γ-Benzhydryl-inden, Benzaldehyd und methylalkoholischem Kali erhalten kann. Kondensiert man jedoch in der Hitze, so muß die Kondensationszeit kurz bemessen sein, da sonst teilweise Umlagerung eintritt; so erhält man bereits bei einer Kochdauer von 5 Minuten ein schwer trennbares Isomerengemisch.

5,6 g Benzhydryl-inden und 3 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 35 ccm kochendem Alkohol gelöst und in der Hitze mit 20 ccm heißem methylalkoholischen Kali (28%) versetzt, 30 Sekunden gekocht und in wenig Wasser gegossen. Das ausfallende Öl erstarrt nach einiger Zeit; abfiltriert, einmal aus Essigester, zweimal aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert, erhält man feine, *hellgelbe Nadeln*, die bei 131,5—132,5° schmelzen.[1]) Aus Alkohol allein oder bei langsamer Krystallisation werden die Nadeln derber und sind dann schwach goldgelb. Um die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure genau beobachten zu können, nimmt man am besten ein ganz fein krystallines oder ein gut zerriebenes Präparat; der Kohlenwasserstoff wird mit der Schwefelsäure zuerst

[1]) Vgl. Courtot, Ann. chim. [9] 5, 82 (1916). Schmelzpunkt 130°.

Digitized by Google

schön blau, nach 5 Sekunden blaugrün, nach 10 Sekunden gelbgrün, dann gelb und gelbbraun.

0,1666 g gaben 0,5745 CO_2 und 0,0919 H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{22}$	Gef.
C	94,01	94,05
H	5,99	6,17

ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven (IX).

Die Kondensation von γ-Benzyl-inden mit Benzophenon erfolgt nur schwer, außerdem bildet sich unter der Einwirkung des alkoholischen Kalis aus Benzophenon reichlich Benzhydrol, das die Krystallisation erschwert und deshalb durch Dampfdestillation entfernt werden muß. Wesentlich bessere Resultate lassen sich erzielen, wenn an Stelle von Alkohol Pyridin als Lösungsmittel verwendet wird, wie beim ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven[1]) angegeben. Durch Krystallisation aus Essigester und Essigester-Alkohol erhält man das ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven in Form *tiefgelber, quadratischer Blättchen* vom Schmelzp. 130—130,5°. Die Mischprobe mit dem Isomeren (Schmelzp. 131,5—132,5°) ergibt eine Depression auf 105—107°. Auch schon durch Farbe und Krystallform lassen sich beide Isomere leicht unterscheiden. Löst man eine Spur des Kohlenwasserstoffs in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Essigester) und versetzt die Lösung mit konz. Schwefelsäure, so erhält man eine Blaufärbung, die sofort in Violett übergeht und nach wenigen Sekunden einem dunklen Gelb Platz macht.

0,1950 g gaben 0,6706 CO_2 und 0,1062 H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{22}$	Gef.
C	94,01	93,79
H	5,99	6,09

Umlagerung.

0,1 g ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven wurde in 70 ccm Methylalkohol gelöst und mit 20 ccm methylalkolischem Kali (28%) 1 Stunde gekocht. Aus der auf die Hälfte eingedampften Lösung schieden sich beim

[1]) S. 330.

Digitized by Google

Erkalten und Reiben mit dem Glasstab gelbe *Blättchen* aus, die nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 130—130,5° schmolzen. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial ergab eine Depression auf 107—109°, bei der Mischprobe mit ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven trat eine Depression nicht ein. Es hat also in der Tat Umlagerung stattgefunden.

Kondensiert man γ-Benzhydryl-inden mit Benzaldehyd in Pyridinlösung durch Alkali in der Hitze, so tritt diese Umlagerung bereits bei einer Kondensationszeit von 1 Minute ein und man erhält statt des erwarteten Isomeren das ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven. Diese Art der Darstellung ist der Kondensation von γ-Benzyl-inden mit Benzophenon bei weitem vorzuziehen.

3,8 g Benzhydryl-inden, 1,4 g Benzaldehyd, 10 ccm Pyridin und 10 ccm methylalkoholisches Kali (28%) wurden 1 Minute gekocht. Die Aufarbeitung ergab ein rotgelbes Öl, das, mit Alkohol angerieben, erstarrte. Aus Methyläthylketon und Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 129,5—130,5°.

p-Methoxyphenylderivate.

ω-p-Methoxyphenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (Anisalbenzhydryl-inden) (X).

Auch hier entsteht durch kurzes Kochen (30 Sekunden) oder durch Stehenlassen von γ-Benzhydryl-inden und Anisaldehyd mit Alkali der Anisalkörper[1]) vom Schmelzp. 146—147°. Mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick blau, dann blaugrün, grün und gelb, das reine Gelb ist nach einigen Minuten beständig.

Das zugehörige Isomere

ω,ω-Diphenyl-γ-anisylbenzofulven (Benzhydryliden-anisyl-inden) (XI)

erhält man daraus durch 1stündiges Kochen mit Alkali in Alkohol- oder Pyridinlösung; gelbe Nadeln vom Schmelzp.

[1]) Diese Annalen 415, 272 (1918).

Digitized by Google

127—128° aus Alkohol; die Mischprobe mit dem Isomeren (Schmelzp. 146—147°) ergibt eine Depression auf 110—115°.

0,1580 g gaben 0,5188 CO_2 und 0,0867 H_2O

	Ber. für $C_{20}H_{14}O$	Gef.
C	89,95	89,58
H	6,04	6,14

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich eine Lösung des Kohlenwasserstoffs violett, das in ein reines Gelb übergeht.

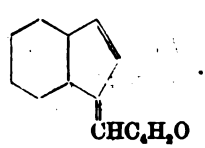
Anisalindenylmethylphenylmethan[1]) (XVII).

Die Kondensation einer kleinen Probe γ-Indenylmethylphenylmethan mit Anisaldehyd in der Hitze gab bei 30 Sekunden Kondensationszeit feine gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 119—121°, die bei der Mischprobe mit dem Kondensationsprodukt von Thiele und Merck keine Depression gaben.

Umlagerungsversuch: 0,5 g wurden in 80 ccm Methylalkohol gelöst und mit 30 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali 3 Stunden gekocht. Beim Abkühlen schieden sich feine gelbe Nadeln ab vom Schmelzp. 119 bis 120°, die sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial erwiesen.

Furylderivate.

Furfuralinden [*ω-Furylbenzofulven*],



Man mischt 23 g Inden mit 30 g frisch destilliertem Furfurol und läßt das Gemisch im Verlauf von 5 Minuten unter beständigen Umschütteln in die siedende Lösung von 30 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali in 70 ccm Methylalkohol eintropfen, kocht weitere 5 Minuten und filtriert den beim Erkalten ausfallenden Niederschlag ab. 22 g leuchtend gelbe Nadeln; mehrmals aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 86—86,5°.

[1]) Diese Annalen 415, 272 (1918).

Digitized by Google

Leicht löslich in heißem Alkohol, ferner bereits in der Kälte leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

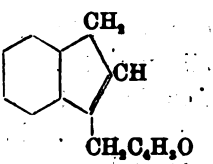
Durch Aufarbeitung der Mutterlauge wird die Ausbeute fast theoretisch.

0,1674 g gaben 0,0807 H_2O und 0,5302 CO_2.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O$	Gef.
C	86,56	86,38
H	5,19	5,39

Pikrat. Leuchtend rote Nadeln, aus Alkohol unverändert umkrystallisierbar. Schmelzp. 103—105°.

γ-Furfurylinden,



20 g Furfuralinden werden in 350 ccm Äther gelöst und mit 5 g amalgamiertem Aluminium unter Zusatz von wenig Wasser reduziert. Nach 6 Stunden ist die tiefgelbe Lösung fast farblos geworden. Die Ätherlösung wird vom Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert und getrocknet. Als Ätherrückstand ergibt sich ein schwach gelbes Öl, das im Vakuum fraktioniert wird. Nach zweimaliger Destillation geht die Hauptmenge bei 15 mm zwischen 166 und 168° als fast farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl über.

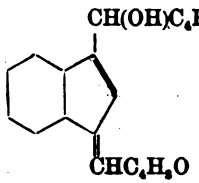
0,1452 g gaben 0,4550 CO_2 und 0,0806 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O$	Gef.
C	85,67	85,49
H	6,17	6,21

γ-Furfurylinden ist ziemlich luftempfindlich; ätherische Lösungen färben sich im Verlauf eines Tags blau- bis schwarzgrün, wenn sie nicht sorgfältig vor Luftzutritt geschützt werden. Auch die reine Substanz zeigt an der Luft Dunkelfärbung; eingeschmolzene Präparate verändern sich nicht. Mit konz. Schwefelsäure erhält man ein schmutziges Braungelb, das in Braun übergeht.

Digitized by Google

Furfuraloxyfurfuryl-inden,



Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge der Furfuralindendarstellung gelingt es, in ganz geringen Mengen auch das Kondensationsprodukt mit 2 Mol. Furfurol zu fassen. In guter Ausbeute erhält man es durch langsame Kondensation von Inden mit Furfurol. 21 g Inden und 40 g Furfurol wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit 10 ccm methylalkoholischem Kali versetzt. Nach 6 Stunden wurde die Krystallisation eingeleitet, dann tief gekühlt und der dicke Krystallbrei abgesaugt. Nach dem Waschen mit wenig 70prozentigem Methylalkohol ist er rein gelb. Aus 60 ccm 80prozentigem Methylalkohol umkrystallisiert: 46 g gelbe, verfilzte Nadeln. Nach wiederholter Krystallisation aus 75prozentigem Methylalkohol Schmelzp. 114,5—115°. Furfuralinden konnte nicht beobachtet werden.

Spielend leicht löslich in warmem Methyl- oder Äthylalkohol sowie in den andern organischen Lösungsmitteln.

0,1560 g gaben 0,4484 CO_2 und 0,0690 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_3$	Gef.
C	78,59	78,42
H	4,86	4,95

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz gelbbraun; nach einiger Zeit geht das Gelbbraun in Dunkelbraun über.

α,γ-Difurfuralindan (XXVII).

8,5 g Furfuraloxyfurfuryl-inden wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 5 g aktiviertem Aluminium reduziert. Im Verlauf von 4 Stunden war die Flüssigkeit fast farblos geworden; man filtrierte vom Hydroxydschlamm ab und trocknete über Chlorcalcium. Dabei färbte sich der Äther, der vorher fast farblos war und blau fluorescierte,

Digitized by Google

intensiv gelb. Als Ätherrückstand ergaben sich 8 g gelbes Öl, aus dem sich auf Zusatz von Alkohol 2,3 g feine, ganz schwach gelbe Nadeln ausschieden, die den Schmelzp. 132,5—133,5° zeigten und sich als Difurfuralindan erwiesen. Die alkoholische Mutterlauge wurde eingedampft und mit methylalkoholischem Kali gekocht, worauf sich weitere Mengen Difurfuralindan ausschieden; dieses Produkt aber war dunkelbraun und ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren mit Tierkohle wohl hellbraun, nicht aber schwach gelb erhalten. Furfuralfurfurylinden konnte bei diesem Versuch nicht beobachtet werden. — Das auf diesem Weg erhaltene Difurfuralindan ist etwas stärker gefärbt als das entsprechende Furfuralanisal- bzw. -benzalindan. Es ist in Äthyl- und Methylalkohol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt es Gelbfärbung, die in Oliv und Olivbraun übergeht.

0,1529 g gaben 0,4652 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef.
C	83,17	83,00
H	5,15	5,31

Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure färbte sich die aus Alkohol umkrystallisierte noch feuchte Substanz oberflächlich grün an; bei längerem Liegen am Licht geht das schwache Gelb des Indans in ein schmutziges Braun über. —

ω-Furyl-γ-furfurylbenzofulven
(*Furfuralfurfuryl-inden*) (XXVI).

3,2 g γ-Furfurylinden und 2 g frisch destilliertes Furol wurden in 15 ccm Methylalkohol heiß gelöst, mit 5 ccm kochendem 25 prozentigem methylalkoholischen Kali versetzt und 5 Sekunden gekocht, in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das halbfest ausfallende, hellbraune Reaktionsprodukt ergab, viermal aus Alkohol umkrystallisiert, 1,1 g feine gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 103—104°, die sich mit

Digitized by Google

konz. Schwefelsäure rein gelb färben; jedoch geht das Gelb sofort in Oliv über und wird unter Dunkelfärbung mißfarbig.

0,1487 g gaben 0,4512 CO_2 und 0,0727 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$	Gef.
C	83,17	82,78
H	5,15	5,47

Umlagerung. 0,2 g Furfuralfurfuryl-inden wurden mit 5 ccm Alkohol und 1 ccm 28prozentigem Kali 1 Minute gekocht. Beim Erkalten schieden sich feine schwach hellbraune Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 133—133,5° schmolzen und sich mit α,γ-Difurfuralindan (XXVII) durch Mischprobe identisch erwiesen.

ω-p-Methoxyphenyl-γ-furfurylbenzofulven
(*Furfurylanisalinden*) (XIV).

3,5 g γ-Furfuryl-inden und 2 g Anisaldehyd wurden in 10 ccm Methylalkohol heiß gelöst, mit 10 ccm kochendem 28prozentigem alkoholischen Kali versetzt, umgeschüttelt und *sofort* in Wasser gegossen. Diese Kondensation liefert *nur* Furfurylanisalinden, allerdings in einer der kurzen Reaktionszeit (2—3 Sekunden) entsprechend geringen Menge: das angesäuerte Reaktionsgemisch ergibt beim Ausäthern und darauffolgenden Aufarbeiten 0,15 g Furfurylanisalinden. Zweimal aus Methylalkohol, worin heiß leicht löslich, umkrystallisiert, gelbe, glänzende Blätter, Schmelzp. 88—89°. Gibt mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung, die in Violett und Dunkelrot übergeht und sich schließlich verfärbt.

0,1347 g gaben 0,4148 CO_2 und 0,0714 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$	Gef.
C	84,04	84,01
H	5,77	5,93

α-Furfural-γ-anisalindan (XXIV).

Kondensiert man etwas länger, so erhält man aus dem obigen Reaktionsgemisch in der Hauptsache dies

Digitized by Google

Indan. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Minute am Rückflußkühler gekocht und in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelbes, ziemlich rasch erstarrendes Öl abschied. Auf Ton gepreßt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und aus viel Äthylalkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheidet sich ein Magma verfilzter strohgelber Nadeln ab: 0,9—1,3 g. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Äther und Methyläthylketon. Aus letzterem umkrystallisiert: elfenbeinfarbiger Krystallfilz, der bei 150—150,5° zu schwach gelber Flüssigkeit schmilzt. Die schwach gelben ätherischen Lösungen zeigen intensiv blaue Fluorescenz, die in etwas geringerem Maße auch bei Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol auftritt. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper tief dunkelblau; die Färbung geht sofort in Violett, Violettrot und Rot über und wird schließlich mißfarbig.

I. 0,1150 g gaben 0,3536 CO_2 und 0,0601 H_2O.
II. 0,1515 g „ 0,4652 CO_2 „ 0,0798 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	84,04	83,88	83,77
H	5,77	5,85	5,86

In der ersten Mutterlauge findet sich noch 0,2 g Furfurylanisalinden.

Reduktionsversuch. 0,2 g Furfuralanisalindan wurden in 100 ccm Äther gelöst und 24 Stunden lang mit Aluminiumamalgam unter zeitweiligem Wasserzusatz behandelt. Beim Aufarbeiten ergab sich indes nur unverändertes Ausgangsmaterial.

ω-Furyl-γ-anisylbenzofulven (*Furfuralanisyl-inden*) (XV).

Kondensiert man das oben genannte Reaktionsgemisch noch länger, etwa *fünf* Minuten, so erhält man wieder α-Furfural-γ-anisalindan; Furfurylanisalinden aber läßt sich in der Mutterlauge nicht mehr auffinden. Dagegen scheidet die alkoholische Mutterlauge der ersten

Digitized by Google

Krystallisation goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125° ab, die sich als Furfuralanisyl-inden erwiesen.

Größere Mengen Furfuralanisyl-inden erhält man durch Kondensation von γ-Anisyl-inden mit Furfurol. 4,7 g γ-Anisyl-inden wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und heiß mit 3 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali und 2 g Furfurol versetzt. Die Flüssigkeit gerät in heftiges Sieden, färbt sich rot und trübt sich; es wird rasch abgekühlt und die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt. 5,5 g = 89 Proz. Ausbeute. Aus absolutem Alkohol, worin heiß ziemlich leicht löslich, schimmernde, goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 127—128°.

0,1697 g gaben 0,5211 CO_2 und 0,0895 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$	Gef.
C	84,04	83,75
H	5,77	5,90

Die Färbung des Furfuralanisyl-indens ist etwas intensiver gelb als die des Furfurylanisalindens. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine sehr beständige tiefdunkelgrüne Färbung. — Das Reduktionsprodukt, das bei der Behandlung mit Aluminiumamalgam erhalten wurde, ist ein farbloses Öl von der Konsistenz konz. Schwefelsäure; es konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. An der Luft verharzt es in wenigen Tagen.

Umlagerungen.

0,05 g Furfurylanisalinden vom Schmelzp. 89—90° wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit ½ ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali eine Minute gekocht. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab krystallisiert ein schwach gelbes Krystallmagma aus. Aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt (149—150°) und Mischprobe zeigen, daß Furfuralanisalindan vorliegt.

0,2 g Furfuralanisalindan, Schmelzp. 150—150,5°, wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 15 ccm methylalkoholischem Kali eine Stunde gekocht. Die vor-

Digitized by Google

her fast farblose Flüssigkeit färbte sich tiefgelb; beim Stehen über Nacht schied sich jedoch trotz tiefer Temperatur (0°) nichts aus. Man stumpfte daher die Lösung mit CO_2 ab, destillierte die Hauptmenge des Alkohols weg, goß den Rückstand in Wasser und ätherte aus. Der Ätherrückstand ergab gelbbraune, glänzende Blättchen; einmal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmelzp. 124—126°. Mischprobe und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure erwiesen die Identität mit Furfuralanisylinden.

ω-Phenyl-γ-furfurylbenzofulven (*Furfurylbenzalinden*) (XII).

Furfurylbenzalinden lagert sich so außerordentlich leicht in das Indan um, daß seine Darstellung große Schwierigkeiten macht; selbst bei kürzester Kondensationszeit tritt dieses Umlagerungsprodukt stets mit auf.

3,7 g γ-Furfuryl-inden und 2 g Benzaldehyd wurden in 10 ccm Methylalkohol heiß gelöst, mit 10 ccm heißem methylalkoholischen Kali versetzt, umgeschüttelt und sofort in Wasser gegossen. Das ausfallende Öl erstarrt zu einem halbfesten Klumpen, der mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wurde. Zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials wurde das Reaktionsprodukt der Dampfdestillation (600 ccm Destillat) unterworfen; bei der weiteren Aufarbeitung ergaben sich 0,55 g dunkelgelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 90 bis 92°. Dreimal aus Alkohol: stumpfgelbe, feine Nädelchen, Schmelzp. 93—94,5° (klar 98°).

0,1521 g gaben 0,4950 CO_2 und 0,0796 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O$	Gef.
C	88,69	88,73
H	5,68	5,85

α-Furfural-γ-benzalindan (XXIII).

Eine heiße Lösung von 4 g γ-Furfuryl-inden, 3 g Benzaldehyd, 10 ccm Methylalkohol und 10 ccm methylalkoholischem Kali wird 30 Sekunden gekocht und

Digitized by Google

in eine Kältemischung gebracht. Es fällt ein rasch erstarrendes Öl; mit wenig Methylalkohol gewaschen, 2,4 g gelbe Nadeln vom Schmelzp. 100—105°, ein Gemisch der Isomeren. Viermal aus viel Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Indan als schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 160,5—161°. Ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Aceton und Benzol. Die schwach gelben Ätherlösungen zeigen blaue Fluorescenz.

0,1453 g gaben 0,4719 CO_2 und 0,0764 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O$	Gef.
C	88,69	88,60
H	5,68	5,89

ω-Furyl-γ-benzylbenzofulven (*Furfuralbenzyl-inden*) (XIII).

Furfuralbenzyl-inden erhält man leicht durch Kondensation von γ-Benzyl-inden mit Furol, unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim Anisylkörper. Glänzende gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 126—127°. Ziemlich leicht löslich in heißem Äthylalkohol, etwas schwerer in heißem Methylalkohol.

0,1499 g gaben 0,4856 CO_2 und 0,0785 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O$	Gef.
C	88,69	88,38
H	5,68	5,93

Umlagerungen.

0,1 g Furfurylbenzalinden (Schmelzp. 91—92°) wurde in 3 ccm Alkohol gelöst und in der Kochhitze mit 1 ccm methylalkoholischem Kali versetzt. Bereits nach einigen Sekunden fällt ein dichter Niederschlag feiner Nädelchen aus. Abfiltriert, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelb, Schmelzp. 159,5—160,5°. Die Mischprobe mit Furfuralbenzalindan zeigt die Identität.

0,2 g Furfuralbenzalindan (Schmelzp. 160—161°) wurden in 90 ccm Methylalkohol gelöst und mit 20 ccm methylalkoholischem Kali 4 Stunden gekocht. Nach dem Wegdestillieren des auf dem Wasserbad übergehenden Methylalkohols schieden sich beim Stehenlassen über

Digitized by Google

Nacht feine gelbe Nädelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 125—126°. Mischprobe und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure zeigten die Identität mit Furfuralbenzyl-inden.

ω-Furyl-γ-benzhydrylbenzofulven (Furfuralbenzhydryl-inden) (XVI).

Nachdem ein Kondensationsversuch von γ-Benzhydryl-inden mit Furfurol im Reagensglas bei sehr kurzer Kondensationszeit (3 Sekunden) einen gelben Körper vom Schmelzp. 169—171° ergeben hatte, wurde bei der Wiederholung im größeren Maßstab 1 Minute lang gekocht; (5,6 g Benzhydryl-inden, 3 g Furfurol, 60 ccm absoluter Alkohol, 10 ccm 28prozentiges Kali). Das Ergebnis war dasselbe. 5 g leuchtend gelbe Nadeln; aus Essigester umkrystallisiert, Schmelzp. 170—170,5°.

0,1608 g gaben 0,5285 CO_2 und 0,0829 H_2O.

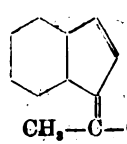
	Ber. für $C_{27}H_{20}O$	Gef.
C	89,96	89,88
H	5,60	5,77

Umlagerungsversuch.

1 g Furfuralbenzhydryl-inden wurde in 10 ccm trocknem Pyridin gelöst und mit 10 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali zwei Stunden gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und die organische Substanz in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand zeigte nach dreimaliger Krystallisation aus Essigester den Schmelzp. 168—170°, die Mischprobe mit Furfuralbenzhydryl-inden schmolz bei 168—169,5°. Es hatte demzufolge *keine* Umlagerung stattgefunden.

Nicht umlagerbare Paare.

ω-Methyl-ω-äthylbenzofulven,



Digitized by Google

58 g Inden, 150 ccm Methyläthylketon und 50 ccm 28prozentiges methylalkoholisches Kali wurden 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der Reaktionsflüssigkeit schied sich über Nacht kein Bikondensationsprodukt ab. Zur Entfernung des Alkalis wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, dann wurde auf dem Wasserbad das überschüssige Methyläthylketon abdestilliert. Das Reaktionsprodukt stellte nun ein dickes rotes Öl dar; es wurde mit viel trocknem Chlorcalcium versetzt und aus einem Bad von 140 bis 150° mit Dampf destilliert. Nach 6 Liter Destillat wurde unterbrochen, das gelbe Öl im Destillat in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Äther abdestilliert. Ätherrückstand 86 g orangegelbes Öl. Im Kolben bleiben nach der Wasserdampfdestillation nur 3,5 g einer festen roten Masse, vermutlich verharztes Bikondensationsprodukt. — Der Ätherrückstand ergab bei 16 mm Druck 49 g hellgelbes Destillat zwischen 152 und 162°, 13 g stärker gelbes zwischen 162 und 180°; bei 180° angelangt, stieg das Thermometer rasch auf 198°, zwischen 198 und 204° gingen nochmals 13 g goldgelbes Öl über. Bei nochmaliger Destillation der ersten Fraktion ging die Hauptmenge als schwach gelbes Öl bei 15 mm zwischen 151 und 152° über.

0,2025 g gaben 0,6785 CO_2 und 0,1499 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}$	Gef.
C	91,70	91,38
H	8,30	8,28

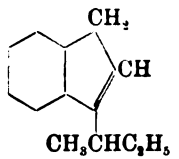
Mit konz. Schwefelsäure verharzt Methyläthylbenzofulven unter Schwarzfärbung und darauffolgender Verkohlung. Sehr verdünnte alkoholische Lösungen des Kohlenwasserstoffs werden von konz. Schwefelsäure weinrot gefärbt.

Das *Pikrat* fällt aus der heißen Lösung von 2,5 g Kohlenwasserstoff und 3,4 g Pikrinsäure in 12 ccm abso-

Digitized by Google

lutem Alkohol beim Erkalten in orangefarbenen Nadeln aus (4 g). Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, sintert es bei 85° und schmilzt bei 87,5—88° zu orangeroter Flüssigkeit.

Die zweite und dritte Fraktion gab nicht weiter untersuchte, dunkelrote bzw. schwarzrote Pikrate.

γ-Isobutyl-inden, 

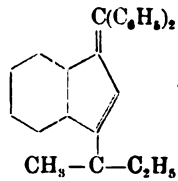
33 g Methyläthylbenzofulven wurden in 120 ccm absolutem Alkohol gelöst und durch langsames Einwerfen von Natriumstückchen (20 g) reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das hierbei abgeschiedene gelbe Öl wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt, diese mehrmals ausgeäthert, daraufhin wurden Öl und Ätherauszüge vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum fraktioniert: bei 13 mm ging die Hauptmenge zwischen 118 und 128° über. Diese Fraktion wurde im Vakuum bei 100—120° so lange über Natriumstückchen erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu bemerken war (25 Minuten); bei der darauffolgenden Destillation ging die Hauptmenge bei 12 mm zwischen 116 und 118° als gänzlich farbloses, wasserhelles Öl über. Riecht stark aromatisch. Gibt nur äußerst labiles Pikrat. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure goldbraun, die Lösung zeigt intensiv grüne Fluorescenz.

0,1956 g gaben 0,6496 CO_2 und 0,1655 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}$	Gef.
C	90,63	90,58
H	9,37	9,47

Digitized by Google

ω, ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven,

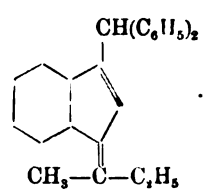


8,6 g γ-Isobutyl-inden wurden in 20 ccm trocknem Pyridin 23 Stunden mit 11 g Benzophenon und 10 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali gekocht. Aus der dunkelroten Reaktionsflüssigkeit schied verdünnte Schwefelsäure ein orangegelbes zähes Öl ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde mit Dampf destilliert (600 ccm Destillat); der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisiert, ergab 15 g goldgelbe Substanz. Fünfmal aus Methylalkohol; feine gelbe Nadeln oder dicke Prismen: Schmelzp. 91—92°. Mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick violett, dann tiefrot, das in Gelbrot übergeht.

I. 0,1602 g gaben 0,5454 CO_2 und 0,1064 H_2O.
0,1400 g „ in 14,86 g Benzol 0,154° Depression.
II. 0,3095 g „ „ 14,86 g „ 0,339° „

	Ber. für $C_{26}H_{24}$	Gef. I	Gef. II
C	92,80	92,88	—
H	7,20	7,43	—
M	336	306	307

ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydrylbenzofulven,



5 g γ-Benzhydryl-inden, 30 ccm Methyläthylketon und 20 ccm 28prozentiges Kali werden 15 Minuten gekocht; hierauf destilliert man von der dunkel weinroten Flüssigkeit 30 ccm Lösungsmittel weg, der Rest wird in Wasser gegossen und angesäuert. Man erhält einen braunen Krystallbrei (5,5 g), der bei mehrmaligem

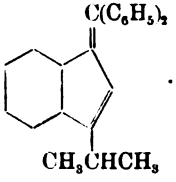
Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol (4:3) ein ganz schwach gelbes Krystallpulver gibt, das bei 149,5 bis 151° schmilzt. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in heißem Essigester.

20,350 mg gaben 69,160 CO_2 und 13,580 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{24}$	Gef.
C	92,80	92,71
H	7,20	7,46

ω,ω-Diphenyl-γ-isopropylbenzofulven,

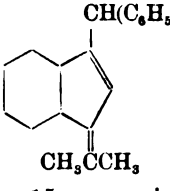


Durch Kondensation von γ-Isopropyl-inden[1]) mit Benzophenon in alkalisch-alkoholischer Lösung oder, wie oben angegeben, in Pyridin gelangt man zum ω,ω-Diphenyl-γ-isopropylbenzofulven; stumpf gelbes, glitzerndes Krystallpulver aus Essigester, Schmelzp. 127—128°.

19,895 mg gaben 67,970 CO_2 und 12,765 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{22}$	Gef.
C	93,11	93,20
H	6,89	7,17

ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven,



5,6 g γ-Benzhydryl-inden wurden in 15 ccm reinem Aceton gelöst und in der Hitze mit 10 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bordeauxrot, nach kurzer Zeit fällt ein Öl aus, das bei viertelstündigem Kochen zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Gekühlt und abgesaugt, ergeben sich 6 g ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven. Dreimal

[1]) Diese Annalen **415**, 264 (1918).

Digitized by Google

aus Essigester umkrystallisiert, erhält man ein glitzerndes elfenbeinfarbiges Krystallpulver vom Schmelzp. 174 bis 175°; bei langsamem Verdunsten der Essigesterlösung Stäbchen. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Essigester.

Mit konz. Schwefelsäure gibt der Kohlenwasserstoff ein rötliches Gelb, das nach einiger Zeit in Braun übergeht.

I. 0,1539 g gaben 0,5242 CO_2 und 0,0985 H_2O.
0,2722 g „ in 7,96 g Benzol 0,301° Siedepunktserhöhung.
II. 0,1490 g „ „ 10,45 g „ 0,111° „

	Ber. für $C_{25}H_{22}$	Gef. I	Gef. II
C	93,11	92,92	—
H	6,89	7,16	—
M	322	297	335

Umlagerungsversuche.

Sowohl ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven als auch ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydrylbenzofulven blieben bei stundenlangem Kochen mit etwa 5 n-methylalkoholischem Kali (in Pyridinlösung) unverändert; auch Piperidin war ohne Einwirkung.

Ein Versuch, bei dem ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven in Pyridinlösung im Einschlußrohr 4 Stunden auf 175—180° in Gegenwart von Alkali erhitzt wurde, führte zu teilweiser Zersetzung des Kohlenwasserstoffs; das gelbe Isomere (siehe unten) konnte unter den Zersetzungsprodukten *nicht* aufgefunden werden.

II. α,γ-substituierte Indene.

Reduktion von ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (VIII).

2 g ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven (Schmelzp. 131,5 bis 132,5°) wurden mit 2 g amalgamiertem Aluminium im Verlauf von $2^1/_2$ Stunden völlig entfärbt. Nach dem Abfiltrieren vom Aluminiumhydroxydschlamm wurde die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet; der Ätherrückstand, ein fast farbloses Öl, wurde in Essigester-Alkohol

Digitized by Google

(1:5) aufgenommen. Beim Stehen über Nacht (2—3°) schieden sich harte farblose Krystalle und feine Nadelbüschel ab. Zur Trennung wurde das Krystallgemisch vorsichtig zerrieben, wobei die Nadeln zu einem feinen Pulver zerfielen, während die groben harten Krystalle ganz blieben. Durch häufiges Abschlämmen und Waschen mit der filtrierten Mutterlauge gelang die Trennung leicht.

Nach Krystallisation aus Essigester schmolzen die *harten Krystalle* bei 130—131°; die *feinen Nadeln* wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 137—138°. Die Mischprobe ergab eine Depression auf 113—115°.

I. 0,2581 g (Schmelzp. 130—131°) gaben 0,8834 CO_2 und 0,1556 H_2O.

II. 5,965 mg (Schmelzp. 137—138°) gaben 20.500 CO_2 und 3,550 H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{24}$	Gef. I	Gef. II
C	93,50	93,35	93,73
H	6,50	6,74	6,66

Wie die Analyse zeigt, liegen 2 *isomere Benzylbenzhydryl-indene* vor. Die gleichen Körper wurden erhalten aus dem isomeren

ω.ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven (IX).

Die Reduktion mit Aluminiumamalgam geht hier wesentlich schwerer vor sich. Die Trennung des Isomerengemisches geschah wie oben: Schmelzpunkte und Mischproben erwiesen die Identität der Reduktionsprodukte mit denjenigen aus den Isomeren. Aus 2 g Fulven wurden 1 g harte Krystalle (131—132°) und 0,3 g feine Nadeln (137—138°) isoliert. Charakteristische Unterschiede zeigen die beiden Isomeren in ihrem Verhalten gegen Brom. In wenig Chloroform gelöst, entfärben beide Bromwasser momentan: schüttelt man mit überschüssigem Bromwasser bis zur dauernden Gelbbraunfärbung und nimmt daraufhin das überschüssige Brom mit schwefliger Säure weg, so erhält man beim Inden vom Schmelzp. 137—138° eine *farblose* Chloroformschicht, beim

Digitized by Google

Inden vom Schmelzp. 131—132° ist dagegen das Chloroform *intensiv gelb* gefärbt (Benzofulvenbildung?).

Reduktion von ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven.

6 g Kohlenwasserstoff wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 9 g Aluminium im Verlauf von 3 Tagen völlig entfärbt. Das nach dem Abfiltrieren des Hydroxydschlammes, Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers zurückbleibende farblose Öl erstarrt beim Anreiben mit Alkohol. Das so erhaltene Reduktionsprodukt war nicht einheitlich; aus einer äthylalkoholischen Lösung schieden sich über Nacht *zu Büscheln vereinigte Spieße* vom Schmelzp. 91—92° aus, aus einer methylalkoholischen Lösung *feine, federartig vereinigte Nädelchen* vom Schmelzp. 116—119°; die Mischprobe beider schmolz bei 80—83°, ebenso wie das durch rasches Abkühlen aus den Lösungen auskrystallisierende Gemisch. Zur Trennung wurde das Gemisch (Schmelzp. 82—83°) in Methylalkohol heiß gelöst und mit dem Körper vom Schmelzp. 116—119° geimpft; der ausfallende Niederschlag wurde bei 35° abgesaugt und schmolz bei 116—119°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol ergaben sich feine seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 121—123°, *Benzhydrylisobutyl-inden* I. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Kohlenwasserstoff nur schwach weingelb. In Chloroformlösung entfärbt er Bromwasser augenblicklich; in der oben angegebenen Weise behandelt, gibt er eine *farblose* Chloroformschicht.

0,1648 g gaben 0,5565 CO_2 und 0,1168 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{26}$	Gef.
C	92,25	92,10
H	7,75	7,93

Das methylalkoholische Filtrat wurde nun zur Vernichtung der Krystallisationskeime von Körper I einige Minuten gekocht, abgekühlt und mit den feinen Nadeln vom Schmelzp. 91—92° geimpft; der ausfallende Niederschlag (feine Nadeln) schmolz bei 90—92°, mehrmals aus

Digitized by Google

Methylalkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 94—95,5°, *Benzhydrylisobutyl-inden* II. Die Färbung dieses Isomeren mit konz. Schwefelsäure ist intensiv gelb. Bei Behandlung der Chloroformlösung mit Brom und Wegnahme desselben mit schwefliger Säure tritt *Gelbfärbung* der Lösung auf. Mischprobe mit I: 81—83°.

0,1308 g gaben 0,4406 CO_2 und 0,0871 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{26}$	Gef.
C	92,25	91,87
H	7,75	7,45

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge ließ sich nur mehr ein Gemisch der Isomeren, Schmelzp. 80—83° abscheiden.

Umlagerung.

0,1 g Benzhydrylisobutyl-inden I (Schmelzp. 121—123°) wurde in 8 ccm Methylalkohol gelöst und $^1/_2$ Stunde mit 2 ccm 28prozentigem methylalkoholischen Kali gekocht. Über Nacht schieden sich zu Warzen vereinigte Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 93,5—94,5° schmolzen und bei der Mischprobe mit Benzhydrylisobutyl-inden II (94—95°) keine Depression ergaben. Es hat also Umlagerung stattgefunden.

Dies kann man benutzen, um das Isomerengemisch in Benzhydrylisobutyl-inden II überzuführen; nach einstündigem Kochen mit Alkali erhält man reinen Körper II beim Erkalten.

Alkalische Reduktion von ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydryl-benzofulven.

Auch bei der Reduktion des isomeren aliphatischen Fulvens mit Natrium und Alkohol ließ sich Benzhydrylisobutyl-inden II vom Schmelzp. 94—95° isolieren: die Mischprobe mit dem bei der neutralen Reduktion erhaltenen Körper II ergab keine Depression.

Die neutrale Reduktion von *ω,ω-Diphenyl-γ-isopropyl-benzofulven* ergab weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 141

Digitized by Google

bis 142° und feine Nadeln vom Schmelzp. 97—99°, also auch kein einheitliches Reduktionsprodukt. Im Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure und gegen Bromwasser zeigen sich die gleichen Erscheinungen, die oben bei den anderen Isomeren beschrieben wurden; die Nadeln vom Schmelzp. 141—142° färben konz. Schwefelsäure nur schwach gelb an und geben beim Behandeln in Chloroform mit Bromwasser und schwefliger Säure keinerlei Färbung, während die Nadeln vom Schmelzp. 97—99° mit konz. Schwefelsäure eine tiefgelbe Färbung geben und bei analoger Behandlung mit Bromwasser und schwefliger Säure das Chloroform gelb anfärben.

Katalytische Hydrierung von Benzofulvenen.

Mit Platinmohr nach Willstätter gelang es nicht, die Reduktion so zu leiten, daß aus einem Benzofulven ein Inden entsteht; vielmehr wurde stets das zugehörige Indan erhalten, während ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert blieb.

2,4 g *ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven* wurden in 260 ccm reinem Äther gelöst und mit 0,21 g Platinmohr (nach Willstätter-Loew) bei einem Überdruck von 1 Atm. Wasserstoff 7 Stunden geschüttelt. Der Ätherrückstand wurde aus Eisessig, Methyläthylketon und absolutem Alkohol umkrystallisiert; feine Nadeln, Schmelzp. 126,5—127,5°. Die Analyse zeigt, daß der Indankörper vorliegt; seiner Entstehung nach ist er *α-Isopropyl-γ-benzhydryl-indan.* Mit konz. Schwefelsäure gibt er nicht die geringste Färbung; eine Lösung des Indans in Chloroform entfärbt Bromwasser nicht (Unterschied von den zugehörigen Indenen).

0,1124 g gaben 0,3778 CO_2 und 0,0822 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{26}$	Gef.
C	91,97	91,65
H	8,03	8,18

Schüttelt man *ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven* in Äther mit Platinmohr bis zum Verbrauch der Wasser-

Digitized by Google

stoffmenge, die zur Aufhebung *einer* Doppelbindung erforderlich ist, so tritt keine merkliche Aufhellung der intensiv gelben Lösung ein. Schüttelt man jedoch die doppelte Zeit (6 Stunden) und hält dabei den Druck konstant auf 1 Atm., so ist die Flüssigkeit farblos geworden; beim Aufarbeiten erhält man rein weiße Krystalle von *α-Benzhydryl-γ-isobutyl-indan*, die nach 4maliger Krystallisation aus Methyl- bzw. Äthylalkohol bei 101° sintern und bei 104—106° schmelzen. Durch weitere Krystallisationen konnte der Schmelzpunkt nicht schärfer erhalten werden. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Indan keine Färbung, auch ist es gegen Bromwasser beständig.

0,1506 g gaben 0,5046 CO_2 und 0,1153 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{28}$	Gef.
C	91,70	91,41
H	8,30	8,56

Gelbes Blattpigment und Aluminiumamalgam.

Herbstliche gelbe Blätter der Roßkastanie wurden bei 45° getrocknet, zerrieben, von den Blattrippen getrennt und staubfein gepulvert. 15 g Blattpulver wurden mit 150 ccm Petroläther (60—65°) ausgezogen: nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels hinterblieb ein Rückstand von 0,6 g, der sich in Äther mit intensiv gelber Farbe löste. Mit einigen Tropfen Wasser und 3 g aktiviertem Aluminium versetzt, entfärbte sich die Ätherlösung im Verlauf von 5 Stunden völlig.

Straßburg i. E., Januar 1917.

Digitized by Google

Die Atomrefraktion und Atomdispersion des vierwertigen Bleies, abgeleitet aus den gesättigten Bleitetraalkylen;

von *Gerhard Grüttner* und *Erich Krause.*

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 25. Mai 1917.)

Bisher ist nur eine einzige Verbindung des vierwertigen Bleies im homogenen, flüssigen Zustande optisch untersucht worden, das Bleitetraäthyl. Aus seinen Konstanten bestimmte Ghira[1]) die Atomrefraktion des Bleies für die rote Wasserstofflinie zu 17,87, berechnet nach der n^2-Formel.

Dieser Einzelwert hat nur dann Bedeutung, wenn man an der Vorstellung festhält, daß das Refraktionsäquivalent etwa wie das Atomgewicht eine dem Atom selbst eigene, unveränderliche Konstante sei, unabhängig von der Art der mit dem Bleiatom verbundenen Atome oder Radikale und auch unabhängig von der Struktur der letzteren.

Nach neueren Untersuchungen[2]) muß diese Annahme als sehr zweifelhaft bezeichnet werden.

So schwankt z. B. die Atomrefraktion des Siliciums in den Siliciumkohlenwasserstoffen zwischen 7,0 und 8,0 für die rote Wasserstofflinie und ist außerdem deutlich abhängig von der Massenverteilung der Kohlenwasserstoffradikale um das Zentralatom, in dem Sinne, daß bei gleichmäßiger Massenverteilung niedrigere, bei ungleichmäßiger höhere Werte erhalten werden.

[1]) Rend. Linc. (5) **3**, I. 332 (1894).

[2]) Vgl. insbesondere Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 243 (1915). Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1816 (1917).

Digitized by Google

Aus diesen Gründen schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob sich ähnliche Verhältnisse auch bei der Atomrefraktion des Bleies finden, und wir haben deshalb unser reichhaltiges Material[1]) von Bleitetraalkylen[2]) einer optischen Untersuchung unterzogen.

Hierfür stellen die genannten Verbindungen ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial dar. Ohne Ausnahme sind es vollkommen farblose Flüssigkeiten von großer Beständigkeit. Die zu ihrer Darstellung dienenden Ausgangsmaterialien[3]) können sämtlich analysenrein erhalten werden, was bekanntlich bei den Siliciumkohlenwasserstoffen[4]) bisweilen nicht der Fall ist. Sie sind ferner sämtlich unter vermindertem Druck oder mit Wasserdampf destillierbar und so leicht zu reinigen, haben ein hohes spezifisches Gewicht und ein hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzten wir immer das gleiche, 6 ccm fassende Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer und angeschmolzener, 2 mm weiter Capillare mit Millimeterteilung über die ganze Länge. Es erwies sich als durchaus unzulässig, verschiedene Pyknometer anzuwenden, da ihre Angaben nicht untereinander in Einklang zu bringen waren. Wir erklären dies damit, daß der Thermometerschliff von den Bleitetraalkylen in ganz anderer Weise benetzt wird, als von dem zur Eichung benutzten Wasser.

Sämtliche optischen Bestimmungen wurden mit dem großen Pulfrichschen Apparat (Prisma Ic bzw. Prisma IIc) ausgeführt. Um eine Umrechnung der Brechungsexpo-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1125, 1415, 1546, 2666 (1916); **50**, 202, 278, 574 (1917).

[2]) Wir haben bis jetzt ausschließlich solche Verbindungen untersucht, in denen das Bleiatom mit allen 4 Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Bereits hierbei beobachteten wir so komplizierte Verhältnisse, das wir im Interesse der Gründlichkeit auf alle anderen Verbindungen vorläufig verzichtet haben.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1415 (1916).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 250 (1915).

Digitized by Google

nenten auf die Temperatur des spezifischen Gewichts zu ermöglichen, haben wir den optischen Ausdehnungskoeffizienten einiger Bleitetraalkyle bestimmt und ihn sehr nahe an den gewöhnlich zur Umrechnung benutzten Faktoren[1]) gefunden.

Als Genauigkeitsgrenze für die Werte der Atomrefraktion glauben wir etwa 0,1 Einheit bei den Verbindungen $C<10$, etwa 0,15 Einheiten für die Verbindungen $C>10$ betrachten zu dürfen. Die in der Literatur als durchschnittlich angegebenen Abweichungen[2]) (0,2 Einheiten für die spez. Refr.) erscheinen uns viel zu hoch gegriffen.

Die Molekularrefraktion wurde nach der Lorenz-Lorentzschen Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D}$ berechnet und die Atomrefraktion des Bleies durch Subtraktion der von Eisenlohr[3]) neu berechneten Refraktionskonstanten gefunden.

Versuchsergebnisse.

I. Der Austausch einer normal-primären Alkylgruppe in einem Bleitetraalkyl gegen die entsprechende iso-primäre Gruppe ist ohne Einfluß auf die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies.

Beispiele.[4])

Verbindung:	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta}-AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_3Pb.nC_4H_9$	17,65	17,90	1,60	0,97
$(CH_3)_3Pb.isoC_4H_9$	17,66	17,92	1,58	0,96
$(C_2H_5)_3Pb.nC_4H_9$	18,09	18,39	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.isoC_4H_9$	18,03	18,33	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.nC_5H_{11}$	18,18	18,46	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.isoC_5H_{11}$	18,13	18,40	1,75	1,04

[1]) Roth und Eisenlohr, Refrakt. Hilfsbuch. S. 76.

[2]) Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen.

[3]) Zeitschr. phys. f. Chem. 75, 585 (1910).

[4]) Wir geben zur Gewährleistung der Übersicht hier nur möglichst abgekürzte Tabellen. Die Gesamtübersichtstabelle mit sämt-

Digitized by Google

Diese Tatsache ist von erheblicher präparativer Bedeutung für die Feststellung der Veränderung der Atomrefraktion des Bleies bei der Kettenverlängerung in einer Alkylgruppe (vgl. weiter unten). Es ist nämlich möglich, die Untersuchungen mit den leicht zugänglichen Isobutyl- und Isoamylverbindungen auszuführen, ohne die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu beeinträchtigen.

II. Der Austausch einer normal-primären Alkylgruppe gegen die entsprechende sekundäre bewirkt eine Erhöhung der Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies.

Beispiele.

Verbindung:	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_3Pb.prim.\ C_3H_7$	17,57	17,84	1,50	0,92
$(CH_3)_3Pb.sec.\ C_3H_7$	18,29	18,59	1,65	1,02
$(C_2H_5)_3Pb.prim.\ C_3H_7$	17,94	18,23	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.sec.\ C_3H_7$	18,37	18,69	1,87	1,12
$(C_2H_5)_3Pb.n\text{-}prim.\ C_4H_9$	18,09	18,39	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.sec.\ C_4H_9$	18,73	19,05	1,86	1,12
$(C_2H_5)_3Pb.n\text{-}prim.\ C_5H_{11}$	18,18	18,46	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.sec\text{-}2\text{-}C_5H_{11}$	18,40	18,78	1,84	1,14

Bei vorhandener Dissymmetrie im Molekül werden die Erhöhungen der Atomrefraktionen für die Hα- und D-Linie geringer; die Erhöhung der Atomdispersionen, demgemäß auch die Erhöhung der Atomrefraktion für Hγ, bleibt indessen beträchtlich.

Das eigentlich Charakteristische sind hier die Überschüsse in den Werten der Atomdispersion. Sie sind, ganz unabhängig von den stark schwankenden Steigerungen der Refraktion, mit einer einzigen Ausnahme von gleicher Größenordnung, Hγ − Hα 0,15−0,13, Hβ − Hα 0,13−0,07. Ferner ist eine Beziehung zum Molekular-

lichen physikalischen Konstanten findet sich am Schluß der Mitteilung.

Digitized by Google

Beispiele.

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_2Pb.C_2H_5$. prim. C_3H_7	17,71	17,93	1,54	0,94
$(CH_3)_2Pb.C_2H_5$. sec. C_3H_7	17,79	18,07	1,69	1,03
$(C_2H_5)_2Pb$ (prim. $C_3H_7)_2$	18,17	18,46	1,78	1,07
$(C_2H_5)_2Pb$. prim. C_3H_7. sec. C_3H_7	18,20	18,52	1,91	1,16
$(C_2H_5)_2Pb$ (sec. $C_3H_7)_2$	18,49	18,82	1,96	1,17
$(C_2H_5)_2Pb.nC_3H_7$. n-prim. C_4H_9	18,34	18,60	1,69	1,01
$(C_2H_5)_2Pb.nC_3H_7$. sec. C_4H_9	18,40	18,73	1,84	1,14
$(C_2H_5)_2Pb.nC_3H_7$. iso C_5H_{11}	18,26	18,55	1,77	1,07
$(C_2H_5)_2Pb.nC_3H_7$. sec C_5H_{11}	18,34	18,63	1,87	1,12
$(nC_3H_7)_4Pb$	18,49	18,78	1,79	1,10
(sec. $C_3H_7)_4Pb$	19,70	20,05	2,31	1,38
$(CH_3)_2C_2H_5$ Pb. iso C_5H_{11}	18,01	18,28	1,61	0,97
$(CH_3)_2C_2H_5$ Pb. sec. C_5H_{11}	18,28	18,57	1,75	1,04

gewicht deutlich erkennbar, indem diese Überschüsse mit steigendem Molekulargewicht regelmäßig abnehmen.

Verbindung	Überschüsse	
	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$C_6H_{16}Pb$	0,15	0,10
$C_7H_{18}Pb$	0,15	0,09
$C_9H_{22}Pb$	0,14	0,08
$C_9H_{22}Pb$	0,14	0,07
$C_{10}H_{24}Pb$	0,13	0,09
$C_{10}H_{24}Pb$	0,13	0,08
$C_{11}H_{26}Pb$	0,11	0,10
$C_{12}H_{28}Pb$	0,10	0,05

Diese optischen Verschiedenheiten legen die Annahme nahe, daß die Bindung des Bleies an ein primäres Kohlenstoffatom verschieden ist von der an ein sekundäres. Das steht vollkommen mit der Tatsache in Einklang, daß die Bleialkyle mit sekundären Kohlenwasserstoffradikalen nicht luftbeständig sind, was wir bei denen

Digitized by Google

mit *nur* primären Radikalen nie beobachtet haben (vgl. dagegen weiter unten das Diäthylcyclopentamethylenblei).

Ganz eigentümliche Verhältnisse müssen bei der Bindung des Bleiatoms an ein tertiäres Kohlenstoffatom vorliegen. Es werden nämlich Trialkylbleimonohalogenide durch Tertiärbutylmagnesiumhalogenid glatt unter Abscheidung von metallischem Blei reduziert, was wir uns nur durch eine außerordentlich labile Bleikohlenstoffbindung erklären können.

III. a) Macht man in einem Bleialkyl vom Typus $(R_1)_3PbR_2$, wo $R_1 = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, iso C_4H_9 oder iso C_5H_{11}

Beispiele.

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_4Pb$	17,07	17,31	1,43	0,87
$(CH_3)_3Pb.C_2H_5$	17,33	17,58	1,50	0,90
$(CH_3)_3Pb.n\ C_3H_7$	17,57	17,84	1,50	0,92
$(CH_3)_3Pb.n\ C_4H_9$	17,65	17,90	1,60	0,97
$(C_2H_5)_3Pb.CH_3$	17,70	17,97	1,62	1,00
$(C_2H_5)_4Pb$	17,82	18,10	1,70	1,02
$(C_2H_5)_3Pb.n\ C_3H_7$	17,94	18,23	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.n\ C_4H_9$	18,09	18,39	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.n\ C_5H_{11}$	18,18	18,46	1,73	1,04
$(n\text{-}C_3H_7)_3Pb.CH_3$	18,06	18,35	1,71	1,04
$(n\text{-}C_3H_7)_3Pb.C_2H_5$	18,29	18,57	1,78	1,05
$(n\text{-}C_3H_7)_4Pb$	18,49	18,78	1,79	1,10
$(n\text{-}C_3H_7)_3Pb.iso\ C_4H_9$	18,62	18,94	1,85	1,11
$(n\text{-}C_3H_7)_3Pb.iso\ C_5H_{11}$	18,08	18,39	1,82	1,11
$(i\ C_4H_9)_3Pb.CH_3$	18,46	18,79	1,82	1,11
$(i\ C_4H_9)_3Pb.C_2H_5$	18,41	18,72	1,86	1,14
$(i\ C_4H_9)_3Pb.C_3H_7$	18,67	18,97	1,89	1,14
$(i\ C_4H_9)_4Pb$	18,81	19,12	1,92	1,15
$(i\ C_4H_9)_3Pb.i\ C_5H_{11}$	18,80	19,13	1,90	1,16
$(i\ C_5H_{11})_3Pb.CH_3$	18,30	18,58	1,71	1,06
$(i\ C_5H_{11})_3Pb.C_2H_5$	18,76	19,08	1,88	1,12
$(i\ C_5H_{11})_3Pb.C_3H_7$	18,98	18,96	1,89	1,13
$(i\ C_5H_{11})_3Pb.i\ C_4H_9$	19,98	19,26	1,87	1,13
$(i\ C_5H_{11})_4Pb$	19,05	19,37	1,94	1,14

Digitized by Google

ist, R_2 der Reihe nach $= CH_3$ bis C_5H_{11}, so findet ein regelmäßiges Ansteigen der Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies statt, bis $R_2 = C_4H_9$. Wird $R_2 = C_5H_{11}$, so findet nur noch eine ganz unbedeutende oder gar keine Steigerung mehr, in 2 Fällen sogar eine Abnahme, statt.

In der Tributyl- und Triamylreihe findet sich je eine Unstimmigkeit der Refraktion. Auch in diesen kann man eine Gesetzmäßigkeit erblicken, indem die zu niedrigen Refraktionswerte immer beim Verbindungstypus $[C_n]_3PbC_{n-2}$ auftreten. Die Ursachen dieser Besonderheit entziehen sich vorläufig jeder Kritik.

b) Analoges gilt für die Verbindungen vom Typus $(R_1)_2Pb(R_2)_2$, wenn $R_1 = CH_3$ oder C_2H_5 und $R_2 = CH_3$ bis C_5H_{11} ist.

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_4Pb$	17,07	17,31	1,48	0,87
$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$	17,57	17,79	1,55	0,94
$(CH_3)_2Pb(n\ C_3H_7)_2$	17,66	17,94	1,66	1.02
$(CH_3)_2Pb(iso\ C_4H_9)_2$	18.07	18,36	1,73	1,04
$(CH_3)_2Pb(iso\ C_5H_{11})_2$	17,98	18,25	1,67	1,01
$(C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$	17,57	17,79	1,55	0,94
$(C_2H_5)_4Pb$	17,82	18,10	1,70	1,02
$(C_2H_5)_2Pb(n\ C_3H_7)_2$	18,17	18,46	1,78	1,07
$(C_2H_5)_2Pb(iso\ C_4H_9)_2$	18,25	18,55	1,78	1,08
$(C_2H_5)_2Pb(iso\ C_5H_{11})_2$	18,36	18,65	1,79	1,08

Aus vorstehenden beiden Tabellen geht mit Sicherheit hervor, daß die Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies in entscheidender Weise abhängig sind von der Anzahl der Kohlenstoffatome[1]) in Molekül, und zwar findet von C_4 an ein regelmäßiges Ansteigen bis etwa C_{12} statt. Beim Eintritt von Amylgruppen

[1]) Selbstverständlich auch von der Anzahl der Wasserstoffatome. Da aber diese in allen gesättigten Bleitetraalkylen in demselben Verhältnis zu den Kohlenstoffatomen stehen, so genügt es, auf diese Bezug zu nehmen.

Digitized by Google

ist die Steigerung bisweilen geringfügiger oder bleibt ganz aus.

Zum Beweise folgen noch einige homologe Reihen komplizierterer Art:

Beispiele:

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta}-AR_{H\alpha}$
$CH_3(C_2H_5)_2Pb.CH_3$	17,57	17,79	1,55	0,94
$CH_3(C_2H_5)_2Pb.C_2H_5$	17,70	17,97	1,62	1,00
$CH_3(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7$	17,72	18,00	1,67	1,00
$CH_3(C_2H_5)_2Pb.i\,C_4H_9$	17,72	18,00	1,68	1,01
$CH_3(C_2H_5)_2Pb.i\,C_5H_{11}$	17,88	18,17	1,71	1,02
$C_3H_7(C_2H_5)_2Pb.CH_3$	17,72	18,00	1,67	1,00
$C_3H_7(C_2H_5)_2Pb.C_2H_5$	17,94	18,23	1,73	1,04
$C_3H_7(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7$	18,17	18,46	1,78	1,07
$C_3H_7(C_2H_5)_2Pb.i\,C_4H_9$	18,11	18,39	1,78	1,06
$C_3H_7(C_2H_5)_2Pb.i\,C_5H_{11}$	18,26	18,55	1,77	1,07
$i\,C_4H_9(C_2H_5)_2Pb.CH_3$	17,72	18,00	1,68	1,01
$i\,C_4H_9(C_2H_5)_2Pb.C_2H_5$	18,03	18,33	1,73	1,04
$i\,C_4H_9(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7$	18,11	18,39	1,78	1,06
$i\,C_4H_9(C_2H_5)_2Pb.i\,C_4H_9$	18,25	18,55	1,78	1,08
$i\,C_4H_9(C_2H_5)_2Pb.i\,C_5H_{11}$	18,61	18,94	1,78	1,08
$i\,C_5H_{11}(C_2H_5)_2Pb.CH_3$	17,88	18,17	1,71	1,02
$i\,C_5H_{11}(C_2H_5)_2Pb.C_2H_5$	18,13	18,40	1,75	1,04
$i\,C_5H_{11}(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7$	18,26	18,55	1,77	1,07
$i\,C_5H_{11}(C_2H_5)_2Pb.i\,C_4H_9$	18,61	18,94	1,78	1,08
$i\,C_5H_{11}(C_2H_5)_2Pb\,i\,C_5H_{11}$	18,36	18,65	1,79	1,08

IV. Die Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies, berechnet aus den einfachen, also vollkommen symmetrischen Bleitetraalkylen, nehmen gesetzmäßig zu mit ihrem Molekulargewicht.

Beispiele.

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta}-AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_4Pb$	17,07	17,31	1,43	0,87
$(C_2H_5)_4Pb$	17,82	18,10	1,70	1,02
$(n\,C_3H_7)_4Pb$	18,49	18,78	1,79	1,10
$(iso\,C_4H_9)_4Pb$	18,81	19,12	1,92	1,15
$(iso\,C_5H_{11})_4Pb$	19,05	19,37	1,94	1,15

Digitized by Google

Hierdurch wird die unter III. geäußerte Ansicht bestätigt, daß die Atomrefraktion des Bleies in entscheidender Weise von der Anzahl der Kohlenstoffatome abhängig sei.

Es ist möglich, ihren Wert rechnerisch zu ermitteln durch die Gleichungen:

$$AR_{H\alpha} = 16{,}07 + 0{,}27.C - 0{,}006\ C^2;$$
$$AR_{D} = 16{,}27 + 0{,}28.C - 0{,}0062\ C^2.$$

Die Brauchbarkeit dieser Formeln erläutert folgende Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte:

$AR_{H\alpha}$:	$(CH_3)_4Pb$;	$(C_2H_5)_4Pb$;	$(n\,C_3H_7)_4Pb$;	$(i\,C_4H_9)_4Pb$;	$(i\,C_5H_{11})_4Pb$
beob.	17,07	17,82	18,49	18,81	19,05
ber.	17,05	17,85	18,45	18,85	19,07
Differ.	+0,02	−0,03	+0,04	−0,04	−0,02
AR_D:					
beob.	17,31	18,10	18,78	19,12	19,37
ber.	17,29	18,11	18,74	19,16	19,39
Differ.	+0,02	−0,01	+0,04	−0,04	−0,02

Die Übereinstimmung kann als sehr befriedigend bezeichnet werden; die größte Abweichung beträgt weniger als die Hälfte, die mittlere nur ein Drittel der oben festgesetzten Versuchsfehlergrenzen; zudem liegen die Abweichungen regellos nach beiden Seiten.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß einmal die durchschnittlichen Versuchsfehlergrenzen noch erheblich niedriger liegen als angenommen, und anderseits die Änderungen der Atomrefraktion des Bleies Gesetzen folgen, die sich mathematisch exakt erfassen lassen.

Die obigen Gleichungen lassen Maximalwerte der Atomrefraktion für $C \sim 23$ erwarten. Da aber diese Ableitung nur für die einfachen, völlig symmetrischen Bleialkyle gilt, wäre mit der Verbindung $(C_6H_{13})_4Pb$ das Maximum bereits überschritten, immerhin würde diese mit $AR_{H\alpha} = 19{,}09$ den höchstmöglichen Wert der Atomrefraktion ergeben. Da aber dieser mit der für $(C_5H_{11})_4Pb = 19{,}05$ beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen über-

Digitized by Google

einstimmt, glauben wir in diesem den Höchstwert erblicken zu dürfen, den die Atomrefraktion des Bleies in Bleialkylen mit gesättigten primären Alkoholradikalen überhaupt annehmen kann. Ebenso dürfte der aus dem Bleitetramethyl berechnete Wert $AR_{H\alpha} = 17{,}07$ den niedrigst möglichen Wert darstellen.

Genau gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt auch die Atomdispersion des Bleies in den einfachen Bleitetraalkylen. Ihr Wert kann berechnet werden nach den Gleichungen:

$$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha} = 1{,}11 + 0{,}0855\ C - 0{,}0022\ C^2;$$
$$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha} = 0{,}67 + 0{,}055\ C - 0{,}00155\ C^2.$$

Die Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Werte:

$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$:	$(CH_3)_4Pb$;	$(C_2H_5)_4Pb$;	$(C_3H_7)_4Pb$;	$(iC_4H_9)_4Pb$;	$(iC_5H_6)_4Pb$
beob.	1,43	1,70	1,79	1,92	1,94
ber.	1,42	1,65	1,82	1,92	1,94
Differenz	+0,01	+0,05	−0,03	±0,00	±0,00
$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$:					
beob.	0,87	1,02	1,10	1,15	1,15
ber.	0,87	1,01	1,11	1,15	1,15
Differenz	+0,00	+0,01	−0,01	±0,00	±0,00

zeigt eine außerordentliche Übereinstimmung, wodurch die Kleinheit der Versuchsfehler einerseits, die mathematische Gesetzmäßigkeit anderseits deutlich zum Ausdruck kommt.

Setzt man in obigen Gleichungen $C = 0$, so erhält man:

$$AR_{H\alpha} = 16{,}07; \quad AR_D = 16{,}27; \quad AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha} = 1{,}11;$$
$$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha} = 0{,}67.$$

Diese Größen haben natürlich keinen praktischen Wert, lassen aber eine interessante theoretische Deutung zu. Infolge der gesetzmäßigen Veränderlichkeit der Zahlenwerte für die Atomrefraktion und Atomdispersion muß man nämlich annehmen, daß sich diese additiv zusammensetzen aus einer dem Bleiatom selbst eigentümlichen

Digitized by Google

Konstanten und einer mit der Anzahl der Kohlenstoffatome Variablen. Erstere würde also den Anteil des Bleiatoms als solchen an der Atomrefraktion bzw. -dispersion darstellen, also die Werte, die sich aus einer hypothetischen Bleiverbindung mit 0 Kohlenstoffatomen berechnen würden. Die aus den genannten Gleichungen für $C = 0$ erhaltenen Konstanten können also aufgefaßt werden als die Refraktions- und Dispersionsgrößen, die dem Bleiatom selbst zukommen, wenn es vier negative Hauptvalenzen äußert.

Da nun diese Werte wirkliche Konstanten und frei von allen störenden Einflüssen durch selektive Affinität und Dissymmetrie des Moleküls (vgl. V) sind, möchten wir sie als die eigentlich charakteristischen Größen betrachten, wenngleich wir uns nicht verhehlen, daß ihre Ableitung an einer ähnlichen Schwäche leidet wie etwa die Beziehung der Refraktion auf den Strahl unendlicher Wellenlänge.

V. Die Massenverteilung[1]) der Kohlenstoffatome um das Bleiatom übt einen Einfluß auf die Werte der Atomrefraktion und Atomdispersion aus, und zwar liefert symmetrische Massenverteilung höhere Werte als unsymmetrische.[2]) Dieser Einfluß ist um so geringer, je kleiner die Anzahl der Kohlenstoffatome, um so größer, je größer deren Anzahl ist. Bei den Bleialkylen $C < 12$[3]) ist der durch ihn bewirkte Unterschied kleiner als der durchschnittliche Unterschied in den Werten der Atomrefraktion und Atomdispersion zweier um *ein* Kohlenstoffatom verschiedener Verbindungen, bei solchen mit $C \geq 12$ dagegen

[1]) Ein Maß für die Massenverteilung kann man erhalten, indem man die 6 möglichen Differenzen zwischen der Anzahl der Kohlenstoffatome der 4 Alkylgruppen summiert. Die so erhaltene Zahl ergibt den Dissymmetriegrad der Verbindung.

[2]) Gerade das Gegenteil hat Bygdén bei den Siliciumkohlenwasserstoffen beobachtet. Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 247 (1915).

[3]) Die Festsetzung dieser Grenze ist rein empirisch: tatsächlich findet eine stetige Verschiebung der Größen beider Einflüsse in entgegengesetztem Sinne statt.

Digitized by Google

sehr viel bedeutender. Daraus folgt, daß isomere Bleitetraalkyle $C < 12$ nahezu gleiche Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies ergeben, isomere Bleitetraalkyle $C > 12$ dagegen nicht.

a) Die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies in isomeren Bleitetraalkylen $C < 12$ weisen nur geringe Unterschiede auf, weil der Einfluß der Massenverteilung sehr klein ist.

Beispiele.

Verbindungen $C_8H_{20}Pb$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_2Pb.C_2H_5.iso\ C_4H_9$	17,75	18,03	1,62	0,98
$(CH_3)_2Pb(n\ C_3H_7)_2$	17,66	17,94	1,66	1,02
$(CH_3)(C_2H_5)_3Pb.n\ C_3H_7$	17,72	18,00	1,67	1,00
$(C_2H_5)_4Pb$	17,82	18,10	1,70	1,02

Verbindungen $C_{10}H_{24}Pb$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_2Pb.n\ C_3H_7.iso\ C_5H_{11}$	18,13	18,41	1,63	1.01
$(CH_3)_2Pb(iso\ C_4H_9)_2$	18,07	18,36	1,73	1,04
$CH_3.(C_2H_5)_2Pb.iso\ C_5H_{11}$	17,88	18,17	1,71	1,02
$CH_3.C_2H_5.Pb.n\ C_3H_7.n\ C_4H_9$	18,13	18,42	1,73	1,04
$CH_3.Pb(n\ C_3H_7)_3$	18,06	18,35	1,71	1,04
$(C_2H_5)_2Pb.n\ C_4H_9$	18,09	18,39	1,73	1,04
$(C_2H_5)_2Pb.iso\ C_4H_9$	18,03	18,33	1,73	1,04
$(C_2H_5)_2Pb(n\ C_3H_7)_2$	18,17	18,46	1,78	1,07

b) Die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies in isomeren Bleitetraalkylen $C \geqq 12$ ist *stark* abhängig von der Massenverteilung um das Zentralatom.

Verbindungen $C_{12}H_{28}Pb$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_2Pb(iso\ C_5H_{11})_2$	17,98	18,25	1,67	1,01
$(C_2H_5)_2Pb.n\ C_3H_7.iso\ C_5H_{11}$	18,26	18,55	1,77	1,07
$(C_2H_5)_2Pb(iso\ C_4H_9)_2$	18,25	18,55	1,78	1,08
$(n\ C_3H_7)_4Pb$	18,49	18,78	1,79	1,10

Verbindungen $C_{15}H_{34}Pb$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$C_2H_5.n\ C_3H_7.Pb(iso\ C_5H_{11})_2$	17,99	18,31	1,99	1,19
$n\ C_3H_7.Pb(iso\ C_4H_9)_3$	18,67	18,97	1,89	1,14

Digitized by Google

Verbindungen $C_{16}H_{36}Pb$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta}-AR_{H\alpha}$
$CH_3.Pb(iso\ C_5H_{11})_3$	18,30	18,58	1,77	1,06
$(iso\ C_4H_9)_4Pb$	18,81	19,12	1,92	1,15

Für die Bleitetraalkyle $C<12$ ist es unter Verzicht auf die geringen, in der wechselnden Massenverteilung begründeten Unterschiede möglich, die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa 0,1 Einheit für die Refraktion, 0,02 bzw. 0,04 Einheiten für die Dispersionen zu berechnen. Die verbleibenden Unterschiede dieser berechneten Werte gegen die beobachteten sind aber *nicht* den Unsicherheiten der Untersuchungsmethoden, sondern eben jenem *nicht berücksichtigten Einfluß der Symmetrie zuzuschreiben.*

Zur Berechnung können folgende rein empirisch gewonnenen Gleichungen dienen, in denen C die Anzahl der Kohlenstoffatome des Bleialkyls bedeutet:

$$\text{I. } AR_{H\alpha} = 16{,}48 + 0{,}16.C.$$
$$\text{II. } AR_D = 16{,}69 + 0{,}17.C.$$
$$\text{III. } AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha} = 1{,}269 + 0{,}0447.C.$$
$$\text{IV. } AR_{H\beta}-AR_{H\alpha} = 0{,}755 + 0{,}0288.C.$$

Die beigefügte Tabelle zeigt, wie außerordentlich nahe die aus unseren Beobachtungen errechneten Mittelwerte mit den durch die Gleichungen ausgedrückten übereinstimmen.

Mittelwerte der Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies in den Bleitetraalkylen $C<12$.

C=	$AR_{H\alpha}$		AR_D		$AR_{H\gamma}-AR_{H\alpha}$		$AR_{H\beta}-AR_{H\alpha}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
4	17,12	17,07	17,37	17,31	1,45	1,43	0,87	0,87
5	17,28	17,33	17,54	17,58	1,50	1,50	0,90	0,90
6	17,44	17,57	17,71	17,81	1,54	1,52	0,93	0,93
7	17,60	17,68	17,88	17,94	1,58	1,58	0,96	0,97
8	17,76	17,74	18,05	18,02	1,63	1,66	0,98	1,00
9	17,92	18,00	18,22	18,27	1,67	1,67	1,01	1,01
10	18,08	18,07	18,39	18,36	1,72	1,72	1,04	1,04
11	18,24	18,16	18,56	18,44	1,76	1,75	1,07	1,05

Digitized by Google

Wenngleich wir natürlich dies Verfahren nur als eine rein empirische Ermittlung von Näherungswerten betrachten, so dürfte es doch das einzig mögliche sein, um sich einen Anhaltspunkt über den Wert der Molekularrefraktion und Molekulardispersion eines unbekannten Bleitetraalkyls zu verschaffen.

Auf die Bleitetraalkyle $C \geq 12$ ist das Verfahren nicht mehr anwendbar.

VI. Die Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies in Bleialkylen mit sekundären Alkylgruppen sind, unbeschadet der Sonderwirkung dieser Gruppe, den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen wie die Werte in Bleialkylen mit nur primären Gruppen.

Beispiele:

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma-H\alpha}$	$AR_{H\beta-H\alpha}$
$(C_2H_5)_3Pb.sec\ C_3H_7$	18,37	18,69	1,87	1,12
$(C_2H_5)_3Pb.sec\ C_4H_9$	18,73	19,05	1,86	1,12
$(C_2H_5)_3Pb.sec\text{-}2\text{-}C_5H_{11}$	18,40	18,73	1,84	1,14
$(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7.sec\ C_3H_7$	18,20	18,52	1,91	1,16
$(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7.sec\ C_4H_9$	18,36	18,66	1,87	1,17
$(C_2H_5)_2Pb.n\,C_3H_7.sec\text{-}2\text{-}C_5H_{11}$	18,34	18,63	1,87	1,12

VII. Die aus dem Triäthylallylblei[1]) berechneten Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion sind beträchtlich größer als die aus dem Triäthylpropylblei berechneten; eine Doppelbindung, selbst in einiger Entfernung vom Bleiatom, bewirkt also eine Exaltation.

[1]) *Darstellung von Triäthylallylblei.* 30 g Magnesiumpulver wurden mit Jodmethyl angeätzt und mit einer Lösung von 50 g Triäthylbleibromid in 500 ccm besonders sorgfältig entwässerten Äther übergossen. Hierzu wurden unter ständigem Umschwenken 100 g Allylchlorid rasch eingetropft. Die lebhafte Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt. Nach kurzem Stehen wurde Wasser zugefügt, die abgegossene Ätherlösung mit verdünnter Kalilauge, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium abdestilliert und der vollkommen farblose Rückstand unter 13 mm Druck im Kohlensäurestrom destilliert, wobei fast alles

Digitized by Google

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(C_2H_5)_3Pb.C_3H_7$	17,94	18,23	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.C_3H_5$	19,75	20,12	2,27	1,37

Wir betrachten die Untersuchungen über Bleialkyle mit ungesättigten Radikalen noch nicht als abgeschlossen.

VIII. Die aus dem Triäthyl-ε-bromamylblei berechneten Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies sind beträchtlich größer als die aus dem Triäthyl-n-amyl berechneten. Eine Substitution der Alkylgruppe durch Brom selbst in weiter Entfernung vom Bleiatom bewirkt also eine erhebliche Exaltation.

Verbindung	$AR^{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(C_2H_5)_3Pb.nC_5H_{11}$	18,18	18,46	1,73	1,04
$(C_2H_5)_3Pb.(CH_2)_5Br$	19,15	19,42	1,76	1,08

Die Untersuchungen über Bleialkyle mit substituierten Seitenketten sind noch nicht abgeschlossen, doch zeigt schon diese Beobachtung, daß die Belastung der Valenzen von erheblichem Einfluß auf die Atomrefraktion ist.

Einen ganz gleichen Fall haben wir kürzlich bei einem substituierten Siliciumkohlenwasserstoff, dem Triäthyl-p-bromphenylmonosilan[1]) beobachtet. Für ihn ist $SiAR_{H\alpha} = 8{,}23$, während für Triäthylphenylmonosilan[2]) $SiAR_{H\alpha} = 7{,}52$ ist. Für das neuerlich dargestellte Triäthyl-p-jodphenylmonosilan ist $SiAR_{H\alpha} = 9{,}89$.

---

zwischen 91,5 und 93° überging. Bei nochmaliger Destillation zeigte es ganz scharf Siedep.$_{18}$ 92,5 (unkorr.). Ausbeute etwa 40 g. $d_4^{23,0}$(vac.) = 1,6057. — $n_D^{23,0}$ = 1,5410. — $n_F - n_C$ = 0,02180.

0,3010 g gaben 0,3520 CO_2 und 0,1600 H_2O.

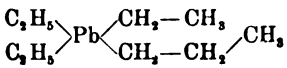
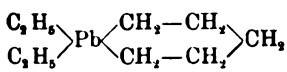
	Ber. für $C_9H_{20}Pb$ (335,26)	Gef.
C	32,21	31,90
H	6,01	5,95
Pb	61,77	—

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1559 (1917).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 246 (1916).

Digitized by Google

IX. Die aus dem Diäthylcyclopentamethylenblei[1]) berechneten Werte für die Atomrefraktion des Bleies sind beträchtlich größer als die aus dem Triäthyl-n-propylblei berechneten. Die Stellung des Bleiatoms in einem Sechsring bewirkt also eine erhebliche Exaltation der Refraktion.

	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
	17,94	18,23	1,73	1,04
	19,16	19,41	1,64	1,00

Dieser Befund ist bemerkenswert, da gesättigte sechsgliedrige Ringsysteme keine Exaltation zeigen. Auch die Konstanten des Dimethylcyclopentamethylenmonosilans sind nahezu normal.[2]) Als Begründung wird die fast völlige Spannungslosigkeit des Sechsringes angeführt. Diese ist aber nur vorhanden, wenn die Durchmesser der ringbildenden Atome wenigstens annähernd gleich sind, was bei einem bleihaltigen Ringsystem keineswegs der Fall ist. Infolge der großen Masse des Bleiatoms besteht vielmehr eine sehr erhebliche Spannung, die sehr schön in dem Verhalten des Diäthylcyclopentamethylenbleies gegen Luftsauerstoff zum Ausdruck kommt. Unter seinem Einfluß verwandelt sich die Verbindung mit der Zeit in ein hochpolymeres Harz, was sonst bei keinem primären Bleialkyl, auch nicht bei den aus dem Ringsystem durch Aufspaltung des Ringes gewonnenen Abkömmlingen, beobachtet worden ist.

X. In der Verbindung $(CH_3)_3Pb(CH_2)_5Pb(CH_3)_3$, 1,5-Bistrimethylplumbyl-n-pentan, ist die Atomrefraktion des Bleies größer, als sich für eine Verbindung mit 11 Kohlenstoffatomen berechnet. Es zeigt sich also, daß die Bleiatome sich gegenseitig beeinflussen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 2666 (1916).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 247 (1916).

Digitized by Google

Verbindung:	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$AR_{H\gamma} - AR_{H\alpha}$	$AR_{H\beta} - AR_{H\alpha}$
$(CH_3)_3Pb(CH_2)_5Pb(CH_3)_3$	18,60	18,84	1,52	0,91
Mittel für $C_{11}H_{26}Pb$	18,16	18,42	1,74	1,04

Aus den vorliegenden Beobachtungen geht mit völliger Sicherheit hervor, daß von einer Konstanz der Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies nicht im entferntesten die Rede sein kann. Nicht einmal vollkommen homolog gebaute Verbindungen, wie die gesättigten Bleitetraalkyle mit primären Alkoholradikalen, haben übereinstimmende Werte ergeben. Diese zeigten sich vielmehr stark abhängig von Faktoren, die außerhalb des Bleiatoms liegen. Als solche sind vor allen zu nennen:

1. die Anzahl der Kohlenstoffatome, mit deren Zunahme die Werte ansteigen;
2. der Grad der Dissymetrie des Moleküls, mit dessen Zunahme die Werte sinken;
3. die Natur der an das Bleiatom gebundenen Kohlenstoffatome, die als sekundäre höhere Werte ergeben wie als primäre.

Außerdem zeigen Störungen in den Alkylgruppen und Ringbildung ganz unerwartet großen Einfluß.

Diese Faktoren beeinflussen die Werte der Refraktion und Dispersion streng gesetzmäßig, wie es in den oben angeführten Reihen recht befriedigend zum Ausdruck kommt.

Alle weiteren Spekulationen halten wir durchaus für verfrüht. Zweifellos werden sich noch viel größere Verschiedenheiten in den Werten ergeben, wenn erst Verbindungen mit Halogenatomen und Hydroxylgruppen in den Kreis der Untersuchungen gezogen sind.

Insbesondere glauben wir noch nicht entscheiden zu können, inwieweit die Verschiedenheit der Werte auf Rechnung der ungleich stark belasteten Valenzen des Bleiatoms, womit natürlich Schwankungen in dem Wert des Atomvolumens verknüpft sein werden, zu setzen sind, oder inwieweit die Unterschiede in Konstitution und

Digitized by Google

Gewicht der Alkylgruppen von Einfluß sind. Dadurch, daß die Werte der Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies durch Subtraktion der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente von der Molekularrefraktion bzw. -dispersion der Verbindungen erhalten worden sind, konzentrieren sich natürlich die Schwankungen auf diese Differenz. Wir wollen damit aber nicht behaupten, daß tatsächlich das Bleiatom allein jene bedingt, sondern haben diese Berechnungsart nur gewählt, um an der Konstanz der Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff festhalten zu können.

Um die einheitliche Betrachtung des sehr verstreuten Materials zu ermöglichen, geben wir die wichtigsten physikalischen Konstanten der Bleialkyle in Tabellen wieder.

Bei einigen Verbindungen weichen die Daten von den früher[1]) angegebenen um ein geringes ab. Dies ist daraus zu erklären, daß wir anfangs verschiedenartige Pyknometer angewendet haben. Als wir die Unterschiede in den erhaltenen Werten bemerkten, haben wir sämtliche spezifischen Gewichte mit dem gleichen Pyknometer neu bestimmt. Die Verbindungen, bei denen sich eine Korrektur als nötig erwies, sind in Reihe 1 mit einem Stern bezeichnet.

Bemerkungen zu den Tabellen.

Die Vertikalreihen 1—5 bedürfen keiner Erklärung. 6 gibt die auf die Temperatur von 20° einheitlich umgerechneten spezifischen Gewichte. Die Umrechnung ist nur geschehen, um einen direkten Vergleich der Werte zu ermöglichen. Als Umrechnungsgrößen dienten die von Roth und Eisenlohr[2]) angegebenen Durchschnittswerte. Da diese mit den wahren Ausdehnungskoeffizienten der Bleialkyle, wie wir uns überzeugt haben, sehr nahe über-

[1]) Vgl. die Mitteilungen in den „Ber. d. d. chem. Ges." a. a. O.
[2]) Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch.

Digitized by Google

Bleitetraalkyle mit

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer	Verbindung	M.-G.	Konstitution	Kp. 13 mm	d_4^{20}	$n_{H\alpha}^{20}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
1	$C_4H_{12}Pb$	267,2	$(CH_3)_4Pb$	110[1])	1,9952	1,5068	1,5120	0,03040
2*	$C_5H_{14}Pb$	281,2	$(CH_3)_3PbC_2H_5$	29	1,8824	1,5102	1,5154	0,02988
3*	$C_6H_{16}Pb$	295,2	$(CH_3)_3PbnC_3H_7$	47	1,7669	1,5047	1,5095	0,02787
4	,,	,,	$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$	51	1,7906	1,5127	1,5177	0,02894
5	$C_7H_{18}Pb$	309,2	$(CH_3)_3PbnC_4H_9$	65	1,6777	1,4999	1,5046	0,02764
6	,,	,,	$(CH_3)_3PbiC_4H_9$	57	1,6716	1,4979	1,5026	0,02716
7*	,,	,,	$(CH_3)_2PbC_2H_5C_3H_7$	63	1,6962	1,5071	1,5118	0,02733
8*	,,	,,	$CH_3Pb(C_2H_5)_3$	69	1,7130	1,5132	1,5183	0,02870
9	$C_8H_{20}Pb$	323,3	$(CH_3)_2PbC_2H_5iC_4H_9$	74	1,6240	1,5036	1,5081	0,02683
10	,,	,,	$(CH_3)_2Pb(C_3H_7)_2$	77	1,6270	1,5038	1,5086	0,02730
11	,,	,,	$CH_3Pb(C_2H_5)_2C_3H_7$	79	1,6422	1,5101	1,5150	0,02785
12*	,,	,,	$(C_2H_5)_4Pb$	82	1,6528	1,5149	1,5198	0,02855
13	$C_9H_{22}Pb$	337,3	$(CH_3)_2PbC_2H_5iC_5H_{11}$	91	1,5595	1,5016	1,5059	0,02568
14	,,	,,	$CH_3Pb(C_2H_5)_2iC_4H_9$	87	1,5812	1,5071	1,5117	0,02681
15*	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbC_3H_7$	95	1,5886	1,5120	1,5168	0,02746
16	$C_{10}H_{24}Pb$	351,3	$(CH_3)_2Pb(iC_4H_9)_2$	96	1,5048	1,4979	1,5024	0,02579
17	,,	,,	$(CH_3)_2PbC_3H_7iC_5H_{11}$	104	1,5047	1,4986	1,5028	0,02478
18	,,	,,	$CH_3Pb(C_2H_5)_2iC_5H_{11}$	103	1,5228	1,5038	1,5082	0,02598
19*	,,	,,	$CH_3C_2H_5PbC_3H_7nC_4H_9$	103	1,5185	1,5038	1,5083	0,02463
20	,,	,,	$CH_3Pb(C_3H_7)_3$	106	1,5241	1,5056	1,5101	0,02602
21*	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbnC_4H_9$	108	1,5292	1,5077	1,5123	0,02466
22*	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbiC_4H_9$	106	1,5313	1,5082	1,5127	0,02469
23	,,	,,	$(C_2H_5)_2Pb(C_3H_7)_2$	105	1,5331	1,5102	1,5149	0,02691
24	$C_{11}H_{26}Pb$	365,3	$CH_3C_2H_5PbC_3H_7iC_5H_{11}$	114	1,4801	1,5023	1,5068	0,02531
25*	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbnC_5H_{11}$	120	1,4823	1,5052	1,5097	0,02546
26*	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbiC_5H_{11}$	118	1,4835	1,5055	1,5099	0,02573
27	,,	,,	$(C_2H_5)_2PbC_3H_7nC_4H_9$	116	1,4817	1,5051	1,5094	0,02518
28	,,	,,	$(C_2H_5)_2PbC_3H_7iC_4H_9$	110	1,4890	1,5070	1,5115	0,02608
29	,,	,,	$C_2H_5Pb(C_3H_7)_3$	117	1,4858	1,5076	1,5120	0,02596
30	$C_{12}H_{28}Pb$	379,3	$(CH_3)_2Pb(iC_5H_{11})_2$	122	1,4302	1,4963	1,5005	0,02400
31	,,	,,	$(C_2H_5)_2PbC_3H_7iC_5H_{11}$	126	1,4411	1,5031	1,5075	0,02504
32*	,,	,,	$(C_2H_5)_2Pb(iC_4H_9)_2$	118	1,4440	1,5043	1,5086	0,02512
33	,,	,,	$(C_3H_7)_4Pb$	126	1,4419	1,5050	1,5094	0,02535
34	$C_{13}H_{30}Pb$	393,3	$CH_3Pb(iC_4H_9)_3$	122	1,3973	1,4986	1,5030	0,02441
35	,,	,,	$(C_2H_5)_2PbiC_4H_9iC_5H_{11}$	130	1,3994	1,5006	1,5050	0,02422
36	,,	,,	$(C_3H_7)_3PbiC_4H_9$	—	1,4056	1,5035	1,5079	0,02481

[1]) Unter 760 mm.

Digitized by Google

primären Alkoholradikalen.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$n_\beta - n_a$	ΣR_{Ha}	ΣR_D	$\Sigma \Delta_{\gamma-a}$	$\Sigma \Delta_{\beta-a}$	MR_{Ha}	MR_D	$M\Delta_{\gamma-a}$	$M\Delta_{\beta-a}$	AR_{Ha}	AR_D	$A\Delta_{\gamma-a}$	$A\Delta_{\beta-a}$
0,01877	14,91	15,04	0,75	0,46	39,83	40,18	2,00	1,24	17,07	17,31	1,43	0,87
0,01844	15,89	16,03	0,79	0,48	44,68	45,07	2,19	1,36	17,33	17,58	1,50	0,90
0,01719	16,78	16,92	0,77	0,48	49,53	49,95	2,29	1,42	17,57	17,84	1,50	0,92
0,01785	16,77	16,90	0,80	0,49	49,53	49,90	2,34	1,44	17,57	17,79	1,55	0,94
0,01705	17,53	17,66	0,81	0,50	54,20	54,63	2,51	1,55	17,65	17,90	1,60	0,97
0,01675	17,53	17,67	0,80	0,50	54,21	54,65	2,49	1,54	17,66	17,92	1,58	0,96
0,01687	17,55	17,67	0,79	0,49	54,26	54,66	2,45	1,52	17,71	17,93	1,54	0,94
0,01776	17,54	17,69	0,82	0,51	54,25	54,70	2,53	1,58	17,70	17,97	1,62	1,00
0,01655	18,22	18,36	0,82	0,51	58,90	59,37	2,64	1,64	17,75	18,03	1,62	0,98
0,01679	18,19	18,34	0,83	0,52	58,81	59,28	2,68	1,68	17,66	17,94	1,66	1,02
0,01713	18,21	18,36	0,83	0,51	58,87	59,34	2,69	1,66	17,72	18,00	1,67	1,00
0,01754	18,24	18,39	0,80	0,52	58,97	59,44	2,72	1,68	17,82	18,10	1,70	1,02
0,01583	18,90	19,05	0,82	0,51	63,76	64,24	2,74	1,70	18,01	18,28	1,61	0,97
0,01648	18,82	18,96	0,83	0,51	63,47	63,96	2,81	1,74	17,72	18,00	1,68	1,01
0,01688	18,88	19,03	0,85	0,53	63,69	64,19	2,86	1,77	17,94	18,23	1,73	1,04
0,01585	19,48	19,62	0,84	0,52	68,42	68,94	2,97	1,83	18,07	18,36	1,73	1,04
0,01540	19,49	19,64	0,82	0,51	68,49	68,99	2,86	1,79	18,13	18,41	1,63	1,01
0,01585	19,42	19,57	0,84	0,52	68,23	68,75	2,95	1,81	17,88	18,17	1,71	1,02
0,01604	19,50	19,64	0,84	0,51	68,48	69,00	2,97	1,83	18,13	18,42	1,73	1,04
0,01603	19,47	19,62	0,84	0,52	68,41	68,93	2,95	1,83	18,06	18,35	1,71	1,04
0,01609	19,48	19,63	0,84	0,52	68,44	68,97	3,01	1,86	18,09	18,39	1,73	1,04
0,01604	19,45	19,61	0,84	0,52	68,38	68,91	3,02	1,86	18,03	18,33	1,73	1,04
0,01654	19,50	19,65	0,86	0,53	68,52	69,04	3,02	1,86	18,17	18,46	1,78	1,07
0,01558	19,93	20,10	0,84	0,52	72,87	73,42	3,08	1,90	17,93	18,22	1,72	1,03
0,01566	20,02	20,16	0,84	0,52	73,12	73,66	3,09	1,91	18,18	18,46	1,73	1,04
0,01579	20,00	20,15	0,86	0,53	73,07	73,60	3,11	1,91	18,13	18,40	1,75	1,04
0,01602	20,06	20,20	0,84	0,52	73,28	73,80	3,05	1,88	18,34	18,60	1,69	1,01
0,01602	20,00	20,14	0,86	0,53	73,05	73,59	3,14	1,93	18,11	18,39	1,78	1,06
0,01587	20,05	20,20	0,85	0,52	73,23	73,77	3,14	1,92	18,29	18,57	1,78	1,05
0,01484	20,44	20,58	0,83	0,51	77,52	78,07	3,15	1,95	17,98	18,25	1,67	1,01
0,01541	20,51	20,66	0,86	0,53	77,80	78,37	3,25	2,01	18,26	18,55	1,77	1,07
0,01553	20,51	20,66	0,86	0,53	77,79	78,37	3,26	2,02	18,25	18,55	1,78	1,08
0,01566	20,57	20,72	0,86	0,54	78,03	78,60	3,27	2,04	18,49	18,78	1,79	1,10
0,01514	21,00	21,15	0,86	0,54	82,60	83,22	3,40	2,12	18,46	18,79	1,82	1,11
0,01500	21,04	21,20	0,85	0,53	82,75	83,37	3,36	2,09	18,61	18,94	1,78	1,08
0,01535	21,04	21,20	0,87	0,54	82,76	83,37	3,43	2,12	18,62	18,94	1,85	1,11

Digitized by Google

Fortsetzung

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer	Verbindung	M.-G.	Konstitution	Kp. 13 mm.	d_4^{20}	$n_{H\alpha}^{20}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
37	$C_{14}H_{32}Pb$	407,4	$(C_2H_5)_2Pb(iC_5H_{11})_2$	142	1,3757	1,5000	1,5041	0,02392
38	,,	,,	$C_2H_5C_3H_7PbnC_4H_9iC_5H_{11}$	143	1,3730	1,4994	1,5035	0,02390
39	,,	,,	$C_2H_5Pb(iC_4H_9)_3$	—	1,3778	1,5023	1,5064	0,02439
40	,,	,,	$(C_3H_7)_3PbiC_5H_{11}$	—	1,3819	1,5009	1,5051	0,02413
41	$C_{15}H_{34}Pb$	421,4	$C_2H_5C_3H_7Pb(iC_5H_{11})_2$	145,5	1,3552	1,4992	1,5034	0,02475
42	,,	,,	$C_3H_7Pb(iC_4H_9)_3$	—	1,3501	1,5013	1,5054	0,02406
43	$C_{16}H_{36}Pb$	435,4	$CH_3Pb(iC_5H_{11})_3$	—	1,3153	1,4931	1,4971	0,02251
44	,,	,,	$(iC_4H_9)_4Pb$	—	1,3241	1,5001	1,5043	0,02371
45	$C_{17}H_{38}Pb$	449,4	$C_2H_5Pb(iC_5H_{11})_3$	—	1,2918	1,4941	1,4981	0,02244
46	,,	,,	$(iC_4H_9)_3PbiC_5H_{11}$	—	1,2981	1,4972	1,5012	0,02293
47	$C_{18}H_{40}Pb$	463,4	$C_3H_7Pb(iC_5H_{11})_3$	—	1,2756	1,4941	1,4979	0,02218
48	$C_{19}H_{42}Pb$	477,4	$iC_4H_9Pb(iC_5H_{11})_3$	—	1,2516	1,4922	1,4960	0,02183
49	$C_{20}H_{44}Pb$	491,4	$(iC_5H_{11})_4Pb$	—	1,2337	1,4909	1,4947	0,02157

Bleitetraalkyle mit

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer	Verbindung	M.-G.	Konstitution	Kp. 13 mm	d_4^{20}	$n_{H\alpha}^{20}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
1	$C_6H_{16}Pb$	295,2	$(CH_3)_3PbsecC_3H_7$	80[1])	1,7403	1,5042	1,5095	0,02935
2	$C_7H_{18}Pb$	309,2	$(CH_3)_2C_2H_5PbsecC_3H_7$	60	1,6962	1,5084	1,5135	0,02919
3	$C_8H_{20}Pb$	323,3	$(CH_3)_2C_2H_5PbsecC_4H_9$	74	1,6342	1,5076	1,5128	0,02792
4	$C_9H_{22}Pb$	337,3	$(CH_3)_2C_2H_5PbsecC_5H_{11}$	88	1,5669	1,5068	1,5114	0,02725
5	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbsecC_3H_7$	90	1,5812	1,5131	1,5181	0,02884
6	$C_{10}H_{24}Pb$	351,3	$(C_2H_5)_3PbsecC_4H_9$	104	1,5314	1,5138	1,5186	0,02790
7	,,	,,	$(C_2H_5)_2Pb(secC_3H_7)_2$	95	1,5220	1,5120	1,5169	0,02870
8	,,	,,	$(C_2H_5)_2PbC_3H_7secC_3H_7$	104	1,5355	1,5114	1,5162	0,02795
9	$C_{11}H_{26}Pb$	365,3	$(CH_3)_2PbsecC_4H_9iC_5H_{11}$	112	1,4712	1,5021	1,5066	0,02550
10	,,	,,	$(C_2H_5)_3PbsecC_5H_{11}$	118	1,4921	1,5111	1,5158	0,02649
11	,,	,,	$(C_2H_5)_2C_3H_7PbsecC_4H_9$	114	1,4963	1,5124	1,5170	0,02704
12	$C_{12}H_{28}Pb$	379,3	$(C_2H_5)_2PbC_3H_7secC_5H_{11}$	121	1,4548	1,5092	1,5137	0,02623
13	,,	,,	$(secC_3H_7)_4Pb$	119	1,4504	1,5173	1,5223	0,03004

[1]) Unter 75 mm.

Digitized by Google

der Tabelle.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$n_\beta - n_a$	ΣR_{Ha}	ΣR_D	$\Sigma A_{\gamma-a}$	$\Sigma A_{\beta-a}$	MR_{Ha}	MR_D	$MA_{\gamma-a}$	$MA_{\beta-a}$	AR_{Ha}	AR_D	$AA_{\gamma-a}$	$AA_{\beta-a}$
0,01473	21,38	21,53	0,86	0,53	87,09	87,70	3,50	2,16	18,36	18,65	1,79	1,08
0,01473	21,40	21,55	0,86	0,53	87,17	87,78	3,51	2,17	18,43	18,73	1,81	1,10
0,01502	21,39	21,55	0,88	0,54	87,15	87,77	3,56	2,21	18,41	18,72	1,86	1,14
0,01486	21,32	21,46	0,86	0,53	86,82	87,44	3,48	2,18	18,08	18,39	1,82	1,11
0,01502	21,67	21,83	0,90	0,56	91,32	91,98	3,80	2,34	17,99	18,31	1,99	1,19
0,01483	21,83	21,98	0,88	0,55	92,00	92,64	3,70	2,29	18,67	18,97	1,89	1,14
0,01386	22,10	22,25	0,85	0,52	96,22	96,87	3,70	2,29	18,30	18,58	1,77	1,06
0,01457	22,22	22,37	0,88	0,54	96,73	97,41	3,85	2,38	18,81	19,12	1,92	1,15
0,01395	22,59	22,69	0,82	0,49	101,29	101,98	3,92	2,41	18,76	19,08	1,88	1,12
0,01422	22,55	22,70	0,87	0,54	101,33	102,03	3,94	2,45	18,80	19,13	1,90	1,16
0,01372	22,83	22,98	0,86	0,55	105,78	106,48	4,03	2,49	18,65	18,96	1,89	1,13
0,01352	23,19	23,34	0,86	0,54	110,70	111,40	4,13	2,56	18,98	19,26	1,87	1,13
0,01329	23,47	23,63	0,88	0,54	115,37	116,13	4,28	2,64	19,05	19,37	1,94	1,14

sekundären Alkoholradikalen.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$n_\beta - n_\alpha$	ΣR_{Ha}	ΣR_D	$\Sigma A_{\gamma-a}$	$\Sigma A_{\beta-a}$	MR_{Ha}	MR_D	$MA_{\gamma-a}$	$MA_{\beta-a}$	AR_{Ha}	AR_D	$AA_{\gamma-a}$	$AA_{\beta-a}$	EAR_D	$EA_{\gamma-a}$
0,01813	17,01	17,17	0,83	0,52	50,25	50,70	2,44	1,52	18,29	18,59	1,65	1,02	0,75	0,15
0,01802	17,57	18,07	0,84	0,52	54,34	54,80	2,60	1,61	17,79	18,07	1,69	1,03	0,14	0,15
0,01711	17,81	18,09	0,84	0,52	58,96	59,43	2,71	1,67	17,81	18,09	1,69	1,01	0,06	0,07
0,01665	18,99	19,13	0,85	0,52	64,03	64,53	2,88	1,77	18,28	18,57	1,75	1,04	0,29	0,14
0,01773	19,01	19,17	0,89	0,55	64,12	64,65	3,10	1,85	18,37	18,69	1,87	1,12	0,46	0,14
0,01710	19,66	19,82	0,89	0,55	69,08	69,63	3,10	1,91	18,73	19,05	1,86	1,12	0,72	0,13
0,01754	19,59	19,76	0,92	0,57	68,84	69,40	3,20	1,96	18,49	18,82	1,96	1,17	0,36	0,18
0,01719	19,52	19,67	0,89	0,55	68,56	69,10	3,14	1,94	18,20	18,52	1,91	1,16	0,06	0,13
0,01561	20,06	20,21	0,85	0,52	73,25	73,80	3,12	1,92	18,36	18,55	1,66	0,95	—	—
0,01652	20,08	20,24	0,87	0,55	73,34	73,93	3,20	2,01	18,40	18,73	1,84	1,14	0,30	0,10
0,01661	20,07	20,22	0,88	0,54	73,30	73,86	3,23	1,99	18,36	18,66	1,87	1,17	0,16	0,13
0,01603	20,53	20,68	0,88	0,54	77,88	78,45	3,35	2,06	18,34	18,63	1,87	1,12	0,08	0,10
0,01832	20,89	21,06	1,00	0,61	79,24	79,87	3,79	2,32	19,70	20,05	2,31	1,38	1,27	0,52

Digitized by Google

Bleitetraalkyle be

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer	Verbindung	M.-G.	Konstitution	Kp. 13 mm	d_4^{20}	$n_{H\alpha}^{20}$	n_D^{20}	$n_\gamma - n_\alpha$
1	$C_9H_{20}Pb$	335,3	$(C_2H_5)_2Pb{<}C_5H_{10}$	111	1,6866	1,5437	1,5484	0,02718
2	$C_{11}H_{22}BrPb$	444,2	$(C_2H_5)_3PbC_5H_{10}Br$	167	1,6851	1,5329	1,5374	0,02710
3	$C_{11}H_{28}Pb_2$	574,4	$(CH_3)_3PbC_5H_{10}Pb(CH_3)_3$	166	1,9481	1,5503	1,5556	0,03181
4	$C_9H_{20}Pb$	335,3	$(C_2H_5)_3PbC_3H_5$	92	1,6085	1,5363	1,5423	0,03574

einstimmten und überdies die spezifischen Gewichte stets sehr nahe bei 20° bestimmt wurden, dürften Ungenauigkeiten hierdurch nicht hervorgerufen worden sein.

Reihe 7 und 8 enthält die Brechungsindices für die rote Wasserstofflinie und die Natriumlinie reduziert auf 20° aus denselben Gründen und in entsprechender Weise wie die spezifischen Gewichte. Reihe 9 und 10 enthält die Dispersionen für die violette und rote bzw. blaue und rote Wasserstofflinie.

Reihe 11—14 enthält die spezifischen Refraktionen und Dispersionen für die genannten Linien, Reihe 15—18 die Molekularrefraktionen bzw. Dispersionen der Verbindungen, Reihe 19—20 die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies.

Die Werte der Reihen 11 bis 22 sind nicht aus den auf 20° reduzierten Konstanten der Reihen 6—8, sondern aus den Originalbeobachtungsdaten berechnet. Wir glauben aber nicht, daß sich die Werte bei Benutzung der reduzierten Konstanten ändern würden.

In der Tabelle der Bleitetraalkyle mit sekundären Alkoholradikalen finden sich in Reihe 23 und 24 die Überschüsse für die Atomrefraktion (D-Linie) bzw. Atomdispersion (violette-rote Linie) des Bleies angegeben gegen die Werte, die sich aus der entsprechenden Verbindung mit nur primären Alkoholradikalen berechnen.

Digitized by Google

sonderer Konstitution.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$n_\beta - n_\alpha$	$\Sigma R_{H\alpha}$	ΣR_D	$\Sigma \Delta_{\gamma-\alpha}$	$\Sigma \Delta_{\beta-\alpha}$	$MR_{H\alpha}$	MR_D	$M\Delta_{\gamma-\alpha}$	$M\Delta_{\beta-\alpha}$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$A\Delta_{\gamma-\alpha}$	$A\Delta_{\beta-\alpha}$
0,01770	18,71	18,84	0,81	0,50	62,72	63,17	3,72	1,69	19,16	19,41	1,64	1,00
0,01663	18,42	18,54	0,77	0,47	81,80	82,38	3,44	2,12	19,15	19,42	1,76	1,08
0,01940	16,42	16,56	0,78	0,48	94,34	95,09	4,45	2,73	18,60	18,84	1,52	0,91
0,02180	19,39	19,57	1,07	0,58	65,03	65,63	3,56	1,95	19,75	20,12	2,27	1,37

Gesetzmäßigkeiten in den physikalischen Konstanten der Bleialkyle und ihr Vergleich mit denen der Siliciumalkyle.

Die physikalischen Konstanten der Bleialkyle einerseits und der Siliciumalkyle andererseits zeigen weitgehende Gesetzmäßigkeiten unter sich, dagegen auffällige Gegensätze untereinander.

I. Siedepunkte.

Die Siedepunkte der Bleialkyle und der Siliciumalkyle nehmen mit steigender Kohlenstoffzahl zu. Von isomeren Verbindungen hat die symmetrisch gebaute den höchsten Siedepunkt; je ungleichartiger die Massenverteilung der Kohlenstoffatome um das Zentralatom ist, desto niedriger wird der Siedepunkt. Die durch die Symmetrieverhältnisse bedingten Unterschiede sind bei den Bleialkylen so beträchtlich, daß eine symmetrisch gebaute Verbindung mit n Kohlenstoffatomen bisweilen höher siedet als eine unsymmetrische Verbindung mit $n+1$ Kohlenstoffatomen.

Von Verbindungen, die sich nur durch Isomerie innerhalb eines Alkoholradikals unterscheiden, siedet die normale Verbindung höher als die Isoverbindung.

II. Spezifisches Gewicht.

Die spezifischen Gewichte der Siliciumalkyle nehmen wie die der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit wachsender Kohlenstoffzahl zu, die der Bleialkyle dagegen mit wachsender Kohlenstoffzahl ab. Auch hier ist der Ein-

Digitized by Google

fluß der Massenverteilung beträchtlich und äußert sich bei beiden Verbindungsreihen in dem Sinne, daß die symmetrische Verbindung das höchste spezifische Gewicht besitzt.

III. Brechung und Dispersion.

Die Brechungsindices der Siliciumalkyle nehmen mit steigender Kohlenstoffzahl beständig zu, sie verhalten sich also auch hier wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Unter Isomeren zeigt die symmetrischste Verbindung die höchste Brechung. Sehr merkwürdig liegen die Verhältnisse bei den Bleialkylen. Im allgemeinen sinken die Brechungsindices mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Wird jedoch eine Methylgruppe durch eine Äthylgruppe ersetzt, so steigt der Brechungsindex beträchtlich. Da auch Symmetrie des Moleküls die Brechung erhöht, hat das *Tetraäthylblei von allen Bleialkylen* mit primären Alkoholradikalen *die höchste Brechung*. Bemerkenswert ist, daß auch bei den Siliciumalkylen der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Äthylgruppe die Brechung um das Dreifache des Betrags erhöht, den der Ersatz der Äthylgruppe durch die n-Propylgruppe bedingt.

Das Zerstreuungsvermögen der Siliciumkohlenwasserstoffe steigt, das der Bleialkyle fällt mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Unter Isomeren steigt das Zerstreuungsvermögen in beiden Fällen mit der Symmetrie des Moleküls.

Wie man sieht, sind die Gesetzmäßigkeiten in den physikalischen Konstanten der Bleialkyle sehr weitgehende. Es wäre sehr zu wünschen, daß es gelänge, diese rechnerisch zu erfassen.

Berichtigung.

Bd. 415, Heft I, Seite 126, Z. 9—10 v. o. statt „Äthyl-cyclohexadiene“ lies „Alkyl-cyclohexadiene.“

(Geschlossen den 29. Juni 1918).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google